

Juliana Cristina dos Santos

**ESTUDOS CINÉTICOS E DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO
DAS PARTÍCULAS EM REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM
SUSPENSÃO**

**Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Santa Catarina, como
requisito parcial para obtenção do título de Mestre
em Engenharia Química.**

Orientador: Prof. Ariovaldo Bolzan, D. Sc.

Co-orientador: Prof. Ricardo A. F. Machado, D. Sc.

Florianópolis

2004

RESUMO

O poliestireno expansível (EPS), mais conhecido pela marca comercial ISOPOR, é um material que possui inúmeras aplicações dentre as quais destaca-se o isolamento térmico em câmaras frigoríficas, paredes duplas, acondicionamento de materiais sensíveis, entre outras. Isto deve-se a sua capacidade de isolante térmico, já que a estrutura do EPS é muito porosa (2% de poliestireno e 98% de ar) e mantém, permanentemente uma grande quantidade de ar, quase imóvel, dentro da sua estrutura. Esta propriedade de isolante do EPS pode ser melhorada pela incorporação de materiais atérmicos, tais como o grafite. Industrialmente, o EPS é produzido via polimerização em suspensão. Vários aspectos deste processo ainda precisam ser melhor compreendidos, entre eles destaca-se a influência da evolução da conversão sobre a distribuição final de tamanho das partículas (DTP). Para tentar esclarecer este aspecto, empregou-se neste trabalho a espectroscopia Raman no monitoramento em linha de reações de polimerização do estireno em suspensão. Foi observado que o Raman consegue captar a evolução da conversão e que o seu espectro é afetado pela DTP. Este trabalho também apresenta um estudo sobre a influência do grafite na polimerização em suspensão do estireno em relação a distribuição de tamanho das partículas final e a evolução da conversão ao longo da reação. Os resultados mostraram que o aumento da concentração de grafite diminui a taxa de reação e afeta a DTP final.

ABSTRACT

The expandable styrene polymers (EPS), usually known by its commercial mark ISOPOR, is a material that possesses innumerable applications amongst which stands out the thermal isolation in refrigerating chambers, double walls, preservation of sensible materials, among others. This is due to its thermal insulator capacity, as the EPS structure is very porous (2% of polystyrene and 98% of air) and it maintains, permanently a great amount of air, almost immobile, inside its structure. This EPS insulating property can be improved by the incorporation of athermanous material, such as the graphite. Industrially, EPS is produced via suspension polymerization. Several aspects of this process still need to be understood better, among them stands out the influence of the evolution of the conversion on the final particle size distribution (PSD). In order to try to clarify this aspect, the Raman spectroscopy was used in this work to monitor the in-line reactions of styrene suspension polymerization. It was observed that Raman is able to capture the evolution of the conversion and that its spectrum is affected by PSD. This work also presents a study on the graphite influence over styrene suspension polymerization in relation to the final particle size distribution and the evolution of the conversion along the reaction. The results had shown that the increase of the graphite concentration diminishes the reaction rate and affects the final PSD.

LISTA DE FIGURAS

Quadro 2.1 -	Variáveis que afetam o tamanho das partículas e sua distribuição	15
Figura 3.1 -	Equipamento para produção do material	33
Figura 3.2 -	Representação simplificada do processo	35
Figura 3.3 -	Ilustração da sonda Raman conectada a janela do reator	36
Figura 3.4 -	(a) Espectro do estireno. (b) Área correspondente a dupla ligação C = C usada para estimar a conversão de monômero	37
Figura 3.5 -	(a) Espectro coletado durante a reação R2. (b) Área correspondente à dupla ligação C = C.	37
Figura 4.1 -	Evolução da conversão de monômero, obtido por gravimetria, durante as reações G0, G1, G3 e G6	43
Figura 4.2 -	Distribuição de tamanho das partículas das reações G0, G1, G3 e G6	45
Figura 4.3 -	Comparação da conversão de monômero, obtido por gravimetria, durante as reações G3 e G3a	47
Figura 4.4 -	Evolução da conversão de monômero, obtido por gravimetria, durante as reações G3 e G3b	47
Figura 4.5 -	Distribuição de tamanho das partículas das reações G3, G3a e G3b por peneiramento	48
Figura 4.6 -	Micrografia da amostra de poliestireno da reação G6	49
Figura 4.7 -	Evolução da conversão de monômero durante a reação R2. (a) Estimção por Raman sem filtro (b) Estimção por Raman com filtro <i>smoothing spline</i>	51
Figura 4.8 -	Conversão das reações R1, R2, R3 e R4 estimadas por Raman e com filtro <i>smoothing spline</i>	52
Figura 4.9 -	Distribuição de tamanho de partícula das reações R1, R2, R3 e R4	53
Figura 4.10 -	Valores <i>score</i> versus tempo	54
Figura 4.11 -	Valores do <i>score</i> para o primeiro componente principal estimado a partir dos dados da reação R2 projetados por primeiro componente principal. (a) Scores versus tempo. (b) Scores versus conversão	55
Figura 4.12 -	Valores loading para o primeiro componente principal estimado para os dados da reação R2	56
Figura 4.13 -	Espectro coletado durante as reações R2 e R3	57
Figura 4.14 -	(a) Comparação entre o espectro Raman em-linha do estireno e duas amostras de partículas de poliestireno secas. (b) Comparação entre o espectro Raman off-line.	58
Figura 4.15 -	Distribuição de tamanho de partículas das amostras de polímero P1 e P2	59
Figura 4.16 -	Ilustração das partículas de polímero aglomeradas	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Formulação mantida durante os experimentos	31
Tabela 3.2 - Variação de parâmetros das reações	31
Tabela 3.3 - Formulação empregada durante as reações R1, R2, R3 e R4	32
Tabela 4.1 - Percentagem de monômero residual	43
Tabela 4.2 - Número de grupos funcionais no Grafite 1 e 2	46

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	REVISÃO DE LITERATURA	12
2.1	POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO	12
2.2	CINÉTICA DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO	18
2.3	O PROCESSO DE MISTURA E A FORMAÇÃO DA SUSPENSÃO	21
2.4	OS REATORES DA POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO	23
2.5	A INCORPORAÇÃO DO GRAFITE	25
2.6	MONITORAMENTO EM LINHA DE REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO	26
3	MATERIAIS E MÉTODOS	30
3.1	REAGENTES	30
3.2	UNIDADES EXPERIMENTAIS	32
3.3	CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL	36
3.3.1	Raman	36
3.3.2	Gravimetria	39
3.3.3	Distribuição do tamanho de partículas – Peneiramento	39
3.3.4	Quantidade de monômero residual – Cromatografia gasosa	40
3.3.5	Morfologia da partícula – Análise de imagem	41
3.3.6	Percentagem de grafite incorporado – Filtração	41
3.3.7	Caracterização da superfície do grafite – Análise imediata	41
4.	RESULTADOS	42
4.1	RESULTADOS DAS REAÇÕES COM GRAFITE	42
4.2	RESULTADOS DO MONITORAMENTO RAMAN	50
5	CONCLUSÃO	61
	REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

Um grande número de trabalhos sobre polimerização em suspensão tem sido publicados na literatura técnica especializada nos últimos anos, YUAN *et al.* (1991), VIVALDO-LIMA *et al.* (1997), DOWDING e VICENT (2000). Porém existem aspectos relacionados à formação e a estabilidade da suspensão e a distribuição do tamanho das partículas (DTP) produzidas que não se encontram bem estabelecidos. Tais aspectos são relevantes na produção de polímeros em suspensão, já que a faixa de distribuição final de tamanho das partículas define a aplicação. A faixa usual do diâmetro das partículas do polímero em suspensão esta normalmente entre 10 e 5000 μm . O tamanho exato depende do tipo de monômero, da mudança de viscosidade da fase dispersa com a conversão, do tipo e concentração de estabilizador, da frequência de agitação e da fase orgânica e o meio de suspensão. Entretanto, o controle da distribuição de tamanhos não é uma tarefa trivial e não existem metodologias bem estabelecidas para tanto.

Com o desenvolvimento de técnicas baseadas em fibras óticas, a espectroscopia Raman, que é uma técnica bastante utilizada para a análise de polímeros em escala laboratorial, mostrou-se uma técnica promissora para o monitoramento de reações de polimerização, possibilitando a realização de medidas em regiões inacessíveis. Em termos de processo de polimerização em suspensão, a espectroscopia Raman tem como vantagens adicionais à fraca dispersão do Raman na água e a forte dispersão em meios vinílicos, que é o caso da maioria dos monômeros utilizados em polimerizações em suspensão.

Bons resultados foram obtidos, recentemente, para a polimerização em emulsão monitorada pela espectroscopia Raman, REIS *et al.* (2003), VAN DEN BRINK *et al.* (2002). Não obstante, a polimerização em suspensão apresenta diversas diferenças significativas da polimerização em emulsão. A principal característica que pode afetar o sinal do Raman é a distribuição de tamanho da partícula que varia geralmente de 10 a 5000 μm na polimerização em suspensão em vez de 20 a 800 nm na polimerização em emulsão. Como há uma drástica

redução na concentração de partículas dentro do reator isto pode aumentar a heterogeneidade do meio. A polimerização em suspensão consiste na conversão de monômero(s) dispersada em água como gotas, em uma dispersão estável de partículas de polímero. A distribuição de tamanho final da partícula (DTP) é diferente da distribuição inicial das gotas, pois as gotas/partículas sofrem um processo contínuo de coalescência e quebraimento ao longo da reação. Conseqüentemente, as mudanças de DTP ao longo da reação podem causar alguma interferência no sinal do Raman. A polimerização em suspensão é realizada geralmente em reatores em batelada. Num sistema em batelada, a variação de concentração do reagente no meio da reação é muito mais intensa do que em sistemas semicontínuos ou contínuos.

Neste trabalho é apresentado um estudo sobre a influência do grafite na polimerização em suspensão do estireno em relação a distribuição de tamanho das partículas e a conversão do monômero em polímero. Em razão das dificuldades encontradas no controle da DTP do poliestireno com grafite, tentou-se usar a espectroscopia Raman para monitorar as reações, mas como o grafite absorve de forma muito forte o sinal do Raman, os espectros dos outros componentes acabavam sendo encobertos, tornando inviável o monitoramento das reações com grafite. Entretanto, foi possível verificar a possibilidade de usar a espectroscopia Raman para fazer o monitoramento em linha de reações em suspensão de estireno (evolução da conversão). E investigar se o espectro de Raman é afetado pela distribuição de tamanho das partículas.

A estrutura deste documento está dividida em cinco capítulos. O capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica onde são abordados tópicos referentes ao processo de polimerização em suspensão, enfatizando a influência do grafite no meio reacional, e o monitoramento em linha da distribuição de tamanho das partículas (DTP). O capítulo 3 descreve os materiais e métodos utilizados, as unidades experimentais e os procedimentos usados para a caracterização do material. No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos e sua discussão. No capítulo 5 estão colocadas as conclusões e considerações finais bem como sugestões para trabalhos futuros. O capítulo 6 apresenta a relação da bibliografia consultada para a elaboração deste trabalho.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

Em um sistema típico de polimerização em suspensão, um ou mais monômeros contendo iniciadores são dispersos numa fase aquosa, onde todos são insolúveis ou possuem baixa solubilidade. A dispersão é mantida pela combinação de forte agitação mecânica e pela adição de agentes de suspensão (também chamados de estabilizantes), MIKOS *et al.* (1986). Enquanto a suspensão é mantida, as gotas de monômero são convertidas de um estado líquido de alta mobilidade, passando por um estado altamente viscoso (conversão entre 30 e 60%), para partículas sólidas de polímero (conversão > 70%), YUAN *et al.* (1991).

A morfologia da partícula é uma característica importante do produto polimérico final, visto que a faixa de distribuição de diâmetro de interesse esta entre 50 e 2000 μ m. O tamanho exato depende do tipo de monômero, concentração de estabilizante, condições de agitação e geometria do reator, MACHADO (2000). O controle da distribuição do tamanho das partículas do polímero formado, na polimerização em suspensão, é uma operação importante.

A principal causa da dispersão da fase orgânica na aquosa é a taxa de agitação na suspensão, fator este determinante para a distribuição do tamanho de partícula final. A fase monomérica é sujeita a flutuações turbulentas de pressão ou forças de cisalhamento viscosas, que forçam o seu quebramento em pequenas gotas, que assumem uma forma esférica sobre a influência da tensão interfacial. Estas gotas colidem com alta frequência e algumas destas colisões resultam em coalescência. Na ausência de reação, após um determinado tempo é atingido um equilíbrio dinâmico, levando a um tamanho médio de partícula estacionário. As gotas individuais não permanecem com o mesmo tamanho, mas ficam sob uma cinética contínua de quebramento e coalescência. Adicionalmente, as cinéticas de coalescência e quebramento variam ao longo da reação, à medida que as propriedades reológicas das partículas de monômero-

polímero variam com o avanço da conversão, principalmente na fase de efeito gel, POLACCO *et al.* (1999). Num sistema de polimerização em suspensão em batelada, a reação se completa antes que estas gotas/partículas cheguem ao equilíbrio, PACEK *et al.* (1999).

Quando o polímero é completamente miscível no monômero, como é o caso do estireno, ocorre um grande aumento da viscosidade da fase dispersa com a conversão, até que as partículas de monômero-polímero adquiram as características de uma partícula sólida. Há um estado intermediário crítico, em que as partículas se tornam pegajosas e tendem a se aglomerar. A aglomeração durante esta fase pode ser inibida pela ação do estabilizante, mas também pode ser minimizada pelo aumento da viscosidade da fase contínua ou dispersa e pela rápida polimerização durante este estágio, VIVALDO-LIMA *et al.* (1997).

O agente de suspensão deve exercer sua função durante todo o processo de polimerização. Inicialmente estabiliza as gotas de monômero e, durante o estágio viscoso, evita a formação de aglomerações que podem levar ao disparo da reação e perda da suspensão. Os estabilizantes devem ser, preferencialmente, solúveis em água ou insolúveis nas duas fases, pois mudanças na tensão interfacial da fase dispersa podem levar a alterações na estrutura do polímero, HORÁK *et al.* (1981).

Vários produtos e formulações, os quais são geralmente obtidos de forma empírica, são utilizados como estabilizantes para produção de polímeros em suspensão, YUAN *et al.* (1991). Os três principais tipos de estabilizantes são, YUAN *et al.* (1991), DOWDING e VINCENT (2000):

1. Polímeros orgânicos solúveis em água: polímeros naturais, polímeros naturais modificados e polímeros sintéticos, como o Poli (Álcool Vinílico) e a Poli (Pirrolidona Vinílica);
2. Pós inorgânicos insolúveis finamente divididos, como a Hidroxiapatita (Fosfato Tricálcico), conhecida comercialmente com a denominação de TCP;

3. Mistura de estabilizantes: polímeros orgânicos com pós inorgânicos ou pós inorgânicos com surfactantes.

Os estabilizantes poliméricos, que são polímeros hidrossolúveis, como o PVP e o PVA, agem de duas formas: primeiro, diminuindo a tensão interfacial entre as gotas de monômero e a água, para promover a dispersão das gotas; segundo, adsorvendo fisicamente ou por graftização as moléculas do estabilizante, através dos seus segmentos hidrofóbicos na superfície das gotas de monômero, para produzir uma fina camada. Desta maneira, impedem a interpenetração das gotas por energia de repulsão (estabilização estérica). A estrutura do filme protetor formado depende da natureza do polímero utilizado como estabilizante, do meio dispersante e da interface. Em geral, as cadeias poliméricas adsorvidas são compostas por segmentos que estão em contato com a interface, por segmentos unidos em sua parte inicial e por segmentos que começam na interface e terminam na solução, atuando como um protetor coloidal em reações de polimerização em suspensão, BAUMANN *et al.* (1997), MACHADO (2000).

A adição de surfactantes à fase aquosa também reduz acentuadamente a tensão interfacial, pois são substâncias que, em baixas concentrações, têm a capacidade de serem absorvidas na interface de dispersões líquidas. A absorção na interface dos líquidos é consequência da estrutura molecular dos surfactantes. Suas moléculas são constituídas por duas partes: uma polar ou iônica que interage fortemente com a fase aquosa através de forças do tipo dipolo-dipolo ou íon-dipolo e outra alifática não-polar, que interage com a fase orgânica, OLIVEIRA *et al.* (2000). Quando há adição de um surfactante num sistema bifásico, suas moléculas tendem a se arranjar de modo a minimizar a repulsão entre seu grupo apolar e a fase aquosa. Com isso, seus grupos polares voltam-se para a fase aquosa e os grupos apolares voltam-se para a fase óleo. O resultado é a diminuição na tensão superficial da água, pois provoca um desarranjo de sua superfície, GONÇALVES (2003).

Se não ocorrer uma adequada estabilização das partículas poliméricas durante o estágio viscoso, pode haver a perda da suspensão devido a um processo de coalescência desastroso. O tamanho das partículas e sua distribuição durante a reação de polimerização são afetados, além

dos estabilizantes e surfactantes, por fatores geométricos, parâmetros operacionais e características físicas do meio de suspensão. As variáveis estão relacionadas no Quadro 2.1, (MACHADO, 2000).

Fatores Geométricos	Variáveis
Reator	Tipo, tamanho, razão altura/diâmetro
Agitador	Tipo, localização, razão diâmetro do agitador/diâmetro do reator
Chicanas	Reator com ou sem chicanas, tipo, localização, tamanho e número de chicanas
Parâmetros Operacionais	Propriedades afetadas:
Processo batelada ou contínuo	Distribuição e tamanho médio
Frequência de agitação Fração volumétrica de monômero	Estabilidade, taxas de quebraamento e coalescência
Temperatura do meio reacional	Estabilidade, tensão interfacial, cinética da reação
Estabilizantes: tipo e concentração 1. Se orgânico (exemplo PVA): peso molecular, grau de hidrólise, combinação de estabilizantes e razão entre os componentes 2. Se inorgânico (exemplo $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$): razão entre estabilizantes e surfactantes	Distribuição de tamanhos, tamanho médio, porosidade de partícula, estabilidade da suspensão, cinética da reação (em alguns sistemas), aglomerações nas paredes do reator e sistema de agitação
Eletrólitos: tipo e concentração Íons metálicos: tipo e concentração	Estabilidade da suspensão e cinética da reação
Características Físicas	
Tensão interfacial entre a fase dispersa e contínua Densidade da fase dispersa e contínua Viscosidade da fase dispersa e contínua PH	

Quadro 2.1 – Variáveis que afetam o tamanho das partículas e sua distribuição.
(MACHADO, 2000)

O controle da distribuição de tamanho das partículas num sistema de polimerização em suspensão é uma das operações mais críticas e importantes, YUAN *et al.* (1991). Pois define a aplicação do produto polimérico, particularmente nos casos de poliestireno expansível, resinas de troca iônica e PVC.

Basicamente, os processos de polimerização em suspensão podem ser divididos em três diferentes conjuntos, YUAN *et al.* (1991):

1. Polimerização em suspensão em pérola: Neste caso, o monômero é solvente do polímero. As gotas de monômero-polímero passam por um estágio viscoso até se transformarem em pequenas esferas sólidas, quando atingem o ponto de identificação da partícula (PIP).

2. Polimerização em suspensão em meio precipitante ou em leito de lama: Neste processo, o monômero não é solvente do polímero. Ocorre, em cada gota, uma polimerização por precipitação em massa, formando um produto final granulado de forma irregular.

3. Polimerização em suspensão em massa: Também chamada de semi-suspensão, é um processo que ocorre em dois estágios. No primeiro, ocorre a polimerização do monômero num processo em massa, até que seja alcançada determinada conversão (geralmente entre 25 e 30%). Em seguida, a massa reacional é transferida para um reator tipo tanque agitado, usualmente operando em regime de batelada, contendo água e agente de suspensão (estabilizante). A reação prossegue em suspensão até que a conversão desejada seja alcançada, MAHABADY e WRIGHT (1996).

A polimerização em suspensão apresenta as seguintes vantagens, quando comparada a outros processos (massa, solução e emulsão), YUAN *et al.* (1991):

1. Fácil remoção de calor e controle de temperatura (se comparado com polimerizações em massa);

2. Baixa viscosidade da fase dispersa (se comparado com polimerizações em massa);
3. Baixos níveis de impurezas no produto polimérico (se comparado com emulsões);
4. Baixos custos de separação (se comparado com emulsões);
5. Produto final na forma particulada.

E como desvantagens apresenta:

1. Baixa produtividade para a mesma capacidade do reator (se comparado com os sistemas em massa);
2. Problemas de tratamento de efluentes (a água do meio contínuo precisa ser tratada);
3. O polímero adere nas paredes do reator, chicanas, pás do agitador e outras superfícies internas;
4. Apesar da literatura apresentar alguns trabalhos de reatores de polimerização em suspensão operando de forma contínua, não estão disponíveis informações, até o momento, de sua operação em escala industrial, MACHADO (2000).

2.2 CINÉTICA DA REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

A polimerização industrial do estireno, para obtenção de poliestireno, é realizada por um mecanismo de reação via radicais livres, o qual é representado por três etapas básicas: a iniciação, a propagação e a terminação, todas com velocidade e mecanismo diferentes:

Iniciação:

iniciação química:



iniciação térmica:



Propagação:



Terminação:

por combinação:



por desproporcionamento:



transferência de cadeia ao monômero:



onde:

I representa a molécula do iniciador;

$R \cdot$ representa o radical formado;

M representa a molécula de monômero;

$P_1 \cdot$, $P_n \cdot$, $P_m \cdot$ representam a cadeia polimérica ativa de tamanho 1, n , m , respectivamente;

D_n , D_m , D_{n+m} representam a cadeia polimérica inativa de tamanho n , m , $n+m$, respectivamente;

k representa as constantes das taxas de reação;

d é o sub-índice relacionado à decomposição do iniciador;

iq é o sub-índice relacionado à iniciação química;

it é o sub-índice relacionado à iniciação térmica;

p é o sub-índice relacionado à propagação;

td é o sub-índice relacionado à terminação por desproporcionamento;

tc é o sub-índice relacionado à terminação por combinação;

trm é o sub-índice relacionado à reação de transferência de cadeia ao monômero.

Na iniciação química é comum a utilização de compostos com ligações covalentes de baixa energia, como peróxidos ou azocompostos que sob condições energéticas brandas, liberam radicais livres altamente reativos. Na iniciação térmica, admite-se que ocorra uma decomposição térmica do monômero em radicais livres, que pode ser causada pelas colisões bimoleculares, formando um birradical. Na propagação, que é a fase de crescimento da macromolécula para cada uma das reações que ocorrem simultaneamente, associa-se uma taxa de reação diferente, pois possuem diferentes comprimentos de cadeia. Porém, constata-se que todas convergem rapidamente para um mesmo valor kp , à medida que o tamanho das cadeias crescem. Na terminação, a desativação de uma molécula em crescimento, pode ocorrer por combinação e/ou desproporcionamento. Quando a interrupção é causada pela reação de dois radicais livres, o

processo é chamado de combinação. Quando é causada pela transferência de um átomo de hidrogênio de uma para outra cadeia em crescimento, saturando-se uma extremidade e criando-se uma dupla ligação na extremidade da outra cadeia, o processo chama-se desproporcionamento. Quando é causada pela reação com uma molécula inativa, a qual passa a radical livre, o processo é chamado de transferência de cadeia, MANO (1985).

2.3 O PROCESSO DE MISTURA E A FORMAÇÃO DA SUSPENSÃO

O processo mais aceito de formação da suspensão, considera um mecanismo de três estágios: no primeiro, ocorre a formação de uma dispersão líquido-líquido, onde o monômero é dispersado em pequenas gotas, que são estabilizadas pela combinação da agitação turbulenta e adição de agentes de suspensão; no segundo estágio ocorre um equilíbrio dinâmico entre o quebramento e a coalescência das gotas de monômero-polímero, que determina o tamanho final das partículas. Durante a reação de polimerização em suspensão, à medida que a reação avança, a viscosidade das gotas aumenta com a conversão. As interações com o fluxo turbulento fazem com que as gotas quebrem, e devido as colisões entre elas, coalescem; no terceiro estágio, as partículas tornam-se sólidas. Depois de atingir este ponto, que é o ponto de identificação das partículas (PIP), BISHOP (1971), a viscosidade das partículas poliméricas é grande o suficiente para que não ocorra mais quebramento nem coalescência, até que a conversão se complete, ALVAREZ *et al.* (1994), MACHADO (2000).

Os fenômenos de quebramento podem ser divididos em dois grupos dependendo da região do fluxo principal em que eles ocorrem, VILLALOBOS (1989). Assim, os mecanismos de quebramento que ocorrem na região do agitador devem ser diferentes daqueles em regiões longe do agitador. Os métodos clássicos usados para explicar e prever tamanhos de partículas em sistemas agitados tratam dos valores médios de diâmetros das partículas, como o diâmetro de Sauter, d_{32} , sem levar em conta que a distribuição de tamanhos deve variar ao longo do reator. Essa variação espacial deve-se às características não isotrópicas do fluxo macroscópico, já que a turbulência perto do agitador pode apresentar valores maiores que no fundo ou no topo do reator. Como resultado o quebramento das gotas ocorre principalmente perto do impelidor e, então, as gotas são dispersas por todo o reator. Não-homogeneidades ocorrem se a circulação no tanque for mais lenta que as taxas de quebramento e de coalescência, ALOPAEUS *et al.* (1999).

Numa dispersão mantida sob agitação, a taxa de coalescência das gotas pode ser acelerada ou reduzida pela turbulência, dependendo das propriedades físicas dos constituintes do sistema.

Flutuações na velocidade turbulenta local aumentam a taxa de colisão entre as gotas, aumentando a probabilidade de ocorrer a coalescência, SHINNAR (1961). Porém, um pequeno número destas colisões resulta em coalescência imediata. Isto se deve à existência de um filme de líquido, entre as gotas em colisão, que atua como um amortecedor, fazendo com que estas sofram um ricochete. Se a redispersão não ocorrer e as gotas permanecerem em contato, o filme protetor que as separa decresce gradativamente, num processo difusivo, até ocorrer a sua ruptura, resultando na coalescência. Por outro lado, se as flutuações de velocidade turbulenta possuírem energia cinética suficiente, estas irão promover a resseparação das gotas antes que ocorra a coalescência. Este efeito pode ser mais pronunciado se for adicionado um protetor coloidal que promova o recobrimento das gotas, aumentando o tempo necessário para a drenagem do filme protetor. A proteção efetiva é função do diâmetro da gota, pois a inércia e as forças de adesão dependem do seu tamanho. Desta forma, a energia turbulenta pode ser insuficiente para vencer a barreira das forças de adesão entre duas gotas de diâmetro muito pequeno.

2.4 REATORES DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

Os reatores utilizados na polimerização em suspensão operam geralmente em regime de batelada e são agitados, e tem como vantagens, YUAN *et al.* (1991), KONNO *et al.* (1983):

1. Fácil extensão da escala laboratorial para a industrial;
2. Pode ser usado para processos em batelada e contínuos;
3. Flexibilidade de produção em diversas condições de operação;
4. Facilidade de inspeção e limpeza;
5. A mudança de um tipo de produto para outro é relativamente fácil;

E como desvantagens apresenta:

1. A razão entre a área de troca térmica / volume do reator diminui com o aumento do volume do reator;
2. A produtividade é baixa, já que grande parte do seu volume é ocupado pelo meio contínuo;
3. Numa operação contínua, com apenas um tanque agitado, o tempo de residência para que conversões relativamente altas sejam alcançadas é muito grande.

2.5 A INCORPORAÇÃO DE GRAFITE

O grafite é uma das formas alotrópicas de carbono, tal como o carvão e o diamante. O grafite pode ser classificado como natural ou sintético, apresentando a mesma estrutura cristalina, porém com tamanho de cristalitos variados e diferentes propriedades físicas e químicas devido às impurezas presentes. A combinação de grafite com uma segunda fase tem resultado em compósitos singulares, nos quais o grafite contribui para a redução da expansão térmica; aumento da resistência ao choque térmico; da energia de fratura e da resistência ao ataque por escória (em decorrência da sua reduzida molhabilidade por óxidos fundidos). OLIVEIRA *et al.* (2000), estuda as principais características estruturais e superficiais do grafite e os métodos de tratamento superficial mais utilizados, visando melhorar sua molhabilidade e dispersão em suspensão aquosa. Tais métodos de tratamento superficial envolvem, principalmente, a adsorção de agentes ativos na superfície, como é o caso dos surfactantes e polieletrólitos, e a cobertura da superfície por uma espécie hidrofílica.

Uma importante propriedade do poliestireno expansível é a sua capacidade de resistir à passagem de calor. Esta boa capacidade de isolamento térmico do EPS deve-se a sua estrutura, pois é muito porosa (2% de poliestireno e 98% de ar) e mantém, permanentemente, uma grande quantidade de ar, quase imóvel, dentro da sua estrutura. Conseqüentemente, para qualquer EPS a quantidade de calor transmitida por convecção é desprezível, e a transmissão de calor pode acontecer somente por condução (através do ar existente nas células e através da estrutura contínua do material) e por radiação. A incorporação de partículas de grafite à estrutura interna do EPS, pode fazer com que estas partículas absorvam e reflitam a radiação de calor melhorando o desempenho isolante do material. Sabe-se que a condutividade térmica do EPS pode ser reduzida pela incorporação de materiais atérmicos, tais como o carbono, os óxidos de metal, o pó do metal ou os pigmentos, GLUCK *et al.* (2002).

GLUCK *et al.* (2002), patenteou um método para incorporar partículas de grafite durante a reação de polimerização em suspensão de estireno. As partículas de grafite podem ser adicionadas antes da adição do monômero ou à mistura reacional durante a polimerização, preferencialmente durante a primeira metade do ciclo da polimerização devido a estabilidade da suspensão. Porém, não fez nenhum comentário sobre a cinética da reação e DTP do material produzido.

OHKITA *et al.* (1980), estudou a polimerização de estireno catalisado por n-butilítio realizada na presença de grafite. Foi observado que uma grande parcela do catalisador foi consumida na reação com a superfície do grafite e ocorreu um retardo na conversão de monômero-polímero. Estes fenômenos indicam que os grupos funcionais presentes na superfície do grafite podem ser responsabilizados pela captura de ânions no polímero em crescimento.

Compostos de polímeros condutores são de grande interesse do ponto de vista prático, pois suas propriedades elétricas podem ser feitas sob medida escolhendo os componentes e as suas concentrações relativas. GONG *et al.* (2001) e CHEN *et al.* (2003) preparavam compostos formados por polímero e grafite tratado, utilizando ácido sulfúrico e ácido nítrico para expandir o grafite, obtendo um material com uma condutividade maior do que as composições feitas com grafite normal.

UHL *et al.* (2001), estudou nanocompósitos (polímero e argila) usando grafite tratado com potássio (KC8), levando em consideração a estabilidade térmica e as propriedades mecânicas do material. Os resultados mostram que nanocompósitos intercalados têm-se formado sendo observado um aumento da estabilidade térmica e um decréscimo da propriedade mecânica.

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura tratam a superfície do grafite antes de utilizá-lo. Neste trabalho não foi realizado nenhum tipo de tratamento, com o objetivo de conhecer a influência das partículas de grafite na conversão de monômero e na distribuição de tamanho das partículas.

2.6 MONITORAMENTO EM LINHA DE REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO EM SUSPENSÃO

Sistemas de polimerização em suspensão oferecem uma dificuldade adicional na determinação das taxas de quebramento e coalescência devido ao grande crescimento da viscosidade com a conversão do monômero. São raros os trabalhos que discutem a modelagem da distribuição de tamanho das partículas nestes sistemas. KISPARISSIDES (1996) apresenta uma revisão sobre o estado da engenharia de reatores de polimerização, e KISPARISSIDES & MORRIS (1996) realizam uma boa discussão sobre a necessidade do desenvolvimento de sensores, para medidas das propriedades em linha, e modelos que descrevam o sistema polimérico em todas suas etapas de reação, incluindo a cinética e a morfologia do polímero.

Muitos dos problemas encontrados no controle do reator de polimerização pode ser atribuído à falta de instrumentação analítica e sensores capazes de fornecer medidas em linha durante a evolução da reação. Nos últimos anos, diferentes técnicas têm sido descritas na literatura para monitorar a distribuição de tamanho das partículas, as quais podem ser classificadas como diretas e indiretas. Para polimerizações em suspensão as técnicas de monitoramento da distribuição de tamanho das partículas são freqüentemente complicadas pela heterogeneidade e a natureza viscosa dos sistemas de polimerização, os quais podem aumentar as dificuldades de amostragem da mistura reacional.

Uma técnica que vem sendo amplamente utilizada na análise de propriedades em processos químicos é a espectrofotometria na região do infravermelho próximo (NIR, *near-infrared*). A consagração da espectrofotometria no infravermelho próximo se deu com a introdução de feixes de fibras óticas para a transmissão de luz. Isto foi possível, pois o quartzo, constituinte básico da fibra ótica, possui excelente capacidade de transmissão de radiação de comprimentos de onda na região NIR, SIESLER (1991). Deste modo o espectrofotômetro, pode ser instalado fora do ambiente de processo e a luz é transferida do espectrofotômetro, via feixes

de fibra ótica, até a amostra, sendo transferida de volta para o instrumento após transmissão ou reflexão pela amostra, tornando possível a coleta de espectros, viabilizando o monitoramento e controle em tempo real de tamanhos de partícula, em um reator de polimerização em suspensão. SANTOS *et al.* (1998, 2000) utilizaram este equipamento de infravermelho próximo para acompanhar em linha o tamanho médio das partículas de poliestireno produzidas em suspensão, desde os instantes iniciais da reação. Um sensor conectado a um feixe de fibra ótica e ao equipamento era introduzido dentro do reator. O sinal de transmitância era enviado para o espectrofotômetro e retransmitido para um microcomputador. O sinal era correlacionado com o tamanho médio das partículas através de um modelo empírico não linear obtido a partir de amostras de partículas de polímero com tamanho médio conhecido. A técnica utilizada apresentou excelentes resultados no acompanhamento do tamanho médio, mas nada informa sobre a distribuição de tamanhos.

POLACCO *et al.* (1998,1999) polimerizaram metacrilato de metila, utilizando a agarose como agente de suspensão. Para descrever a evolução de tamanho das partículas, realizaram amostragens desde os instantes iniciais da reação. As amostras eram retiradas e colocadas num recipiente contendo uma solução concentrada de agarose, mantendo as gotas/partículas imobilizadas. Em seguida, o recipiente era levado a um banho onde a reação era completada. A maior dificuldade desta técnica é o tipo de amostragem e o tempo para se obter os resultados. A amostra é armazenada em um tubo teste, o qual é colocado imediatamente em nitrogênio líquido de modo que a temperatura vá abaixo de 43°C em alguns segundos; conseqüentemente a fase suspensa torna-se um gel e as gotas/partículas ficam imobilizadas. Então o tubo teste é transferido para um banho termostático a temperatura de 70°C e mantido por aproximadamente 12 horas; assim a polimerização é completada sem quebrar o gel. No final é realizada a medida da fase em suspensão, composta de microesferas de poli metacrilato de metila.

A técnica de se realizar amostragens durante uma polimerização em suspensão com o objetivo de se obter as curvas de evolução dos diâmetros das partículas, geralmente utilizando um tubo pescador, não é muito precisa. Durante a amostragem, o pequeno volume retirado fica submetido a um período sem agitação. Mesmo se o sistema estiver convenientemente

estabilizado, as propriedades físicas do meio disperso favorecem a aglomeração das gotículas de monômero-polímero. Então, as análises quantitativas ficam severamente comprometidas. Porém, os resultados qualitativos permitem que se obtenha uma análise da tendência do sistema, MACHADO (2000).

CHATZI *et al.* (1991) estudaram um sistema de dispersão com 1% de estireno em água, usando o poli (álcool vinílico) (PVA) como agente de suspensão. Usaram a técnica de difração a laser para efetuar as medidas em linha da distribuição de tamanho das partículas. As amostras eram retiradas pelo fundo do tanque agitado e levadas, através de uma linha contínua de amostragem, a uma cela de medida de fluxo, na qual era efetuada as medidas da distribuição de tamanho das gotas, e através de uma bomba de volta ao reator. A recirculação de cada amostra durava aproximadamente 3 minutos. Resultados satisfatórios foram obtidos para este sistema, mas não é possível a sua aplicação para sistemas em maior escala.

Técnicas de espectroscopia ultra-sônica também são usadas para medir a distribuição de tamanho das partículas em linha. ALBA (1992) patenteou um método para determinar a distribuição e a concentração das partículas em suspensão e emulsão utilizando a excitação ultra-sônica. Este método é aplicável a uma larga escala de tamanhos de partícula (0,01 a 1000 microns).

MASHIO *et al.* (1999), utiliza a técnica de calorimetria e obteve bons resultados para medidas da conversão em polimerização em suspensão do metacrilato de metila. O principal problema da calorimetria é a estimativa de U (coeficiente de transferência de calor total). Visto que em reatores de polimerização, mesmo que sejam reações em meio heterogêneo, como emulsão e suspensão, que tendem a apresentar viscosidades muito mais baixas que reações em solução ou massa. Isto ocorre pela mudança de viscosidade do meio ao longo da reação e pela formação de um filme ou coagulação de partículas na parede do reator aumentando a resistência a transferência de calor. Fazendo com que o U diminua ao longo da reação, mas prever como U realmente varia ao longo da reação não é tarefa fácil. A agitação na suspensão é crucial para determinar o tamanho das partículas formadas. E pode afetar U na medida que isto favoreça o

acumulo de partículas nas paredes do reator e também na medida que isto afeta a viscosidade do meio, já que a viscosidade de sistemas particulados é função da DTP.

REIS *et al.* (2003), descreve evidências da correlação entre o tamanho de partícula do polímero e a dispersão do Raman, e mostra que é possível usar a dispersão do Raman para monitorar a evolução do tamanho médio das partículas durante reações de polimerização em emulsão de estireno. Uma característica importante do processo de polimerização em emulsão é o meio heterogêneo, (gotas de monômero, partículas de polímero, etc.), desde que as medidas da espectroscopia sejam influenciadas pela heterogeneidade e variabilidade do meio. Esta característica deve também ser levada em conta durante o ajuste do modelo a ser usado para estimar as propriedades durante a polimerização em emulsão. Os resultados apresentados mostraram que é possível estimar o diâmetro médio da partícula do polímero pelos espectros coletados por Raman sob condições reais (amostras coletadas durante a reação de polimerização e espectros coletados num curto tempo de aquisição) em uma simples prática experimental.

A espectroscopia Raman tem provado ser muito eficiente para o monitoramento de sistemas de polimerização em emulsão. Contudo, para a aplicação em sistemas de polimerização em suspensão deve ser considerada várias diferenças relevantes, como o tamanho e concentração das partículas no interior do reator e um aumento da heterogeneidade do meio reacional. Mas é muito válido o desenvolvimento da espectroscopia Raman aplicada a polimerização, pois não apresenta necessidade de se estimar parâmetros, é uma medida direta e rápida e ainda tem o potencial de detectar possíveis perda de controle da reação com a perda da estabilidade das partículas poliméricas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este Capítulo apresenta as informações sobre os reagentes, as formulações utilizadas durante os experimentos, assim como as unidades experimentais utilizadas e as técnicas empregadas na caracterização do material.

3.1 REAGENTES

O estireno foi fornecido pela Termotécnica Ltda, com um grau de pureza superior a 99,6%, e concentração do inibidor p-terc-butilcatecol de 12 ppm. O poliestireno convencional utilizado foi fornecido pela Termotécnica Ltda com tamanhos de partículas entre 300 e 710 micrômetros. Foram utilizados dois tipos de grafite, fornecidos pela Nacional de Grafite Ltda, apresentando as seguintes características: Grafite 1: 99,92% de carbono, 0,08% de cinzas e 0,018% de umidade com partículas de d50 igual a 6,20 μm , e o Grafite 2 com 99,93% de carbono, 0,07 % de cinzas, 0,014% de umidade com partículas de d50 igual a 5,79 μm . O iniciador utilizado foi o peróxido de benzoíla, BPO, (75% de oxigênio ativo, tempo de meia-vida de uma hora a 92°C) fornecido pela Elf Atochem Chemicals, em qualidade *p. a.*. O agente estabilizante utilizado foi a poli(pirrolidona vinílica), PVP, K-90 com peso molecular médio ponderal de 360000 g/gmol, fornecido pela ISP Technologies INC.. Como meio contínuo utilizou-se água destilada. O surfactante utilizado foi o dodecil benzeno sulfonato de sódio (DBSS) da marca Sigma-Aldrich Chemie. Visando simular as condições reais de operação industrial, os reagentes foram usados conforme recebidos, sem purificação posterior. A Tabela 3.1 mostra a formulação básica empregada durante as reações.

Tabela 3.1 - Formulação mantida durante os experimentos.

Reagente	Quantidade utilizada (g)
Estireno	230.00
Água	525.00
BPO	8.60
DBSS	0.24
PVP	0.80
Poliestireno	25.30

Na primeira etapa, foi utilizado o reator descrito na Figura 3.1, as reações foram realizadas com diferentes concentrações de grafite, como mostra a Tabela 3.2, a carga inicial (água e estireno) foi purgada com nitrogênio durante um período de 20 minutos, e a alimentação do nitrogênio no reator foi mantida durante a reação. Em seguida, foram iniciados o aquecimento e a agitação (600 rpm) para homogeneização do meio contínuo, então foi adicionado o grafite e quando o meio reacional atingiu a temperatura de 90°C, o iniciador foi adicionado. O estabilizante e o surfactante foram adicionados, respectivamente, aos 15 e 25 minutos de reação.

Tabela 3.2 - Variação de parâmetros das reações (G0, G1, G3, G6, G3a e G3b).

	G0	G1	G3	G6	G3a	G3b
BPO (g)	8.60	8.60	8.60	8.60	8.60	4.30
Grafite 1 (g)	-	2.30	6.70	13.76	-	6.70
Grafite 2 (g)	-	-	-	-	6.70	-

Na segunda etapa, foi utilizado o reator descrito na Figura 3.2, a carga inicial (água e estireno) foi purgada com nitrogênio durante um período de 60 minutos, e a alimentação do nitrogênio no reator foi mantida durante a reação. As reações foram realizadas com diferentes temperaturas de reação para obter diferentes taxas de polimerização. Como mostra a Tabela 3.3.

Tabela 3.3 - Formulação empregada durante as reações (R1, R2, R3 e R4).

	R1	R2	R3	R4
Estireno (g)	460.0	460.0	460.0	460.0
Água (g)	1058.0	1058.0	1058.0	1058.0
BPO (g)	17.2	17.2	17.2	17.2
DBSS (g)	0.11	0.22	-	-
PVP K90 (g)	0.80	0.80	0.80	0.80
Temperatura (°C)	92 ± 1	90 ± 1	90 ± 1	85 ± 1
Agitação (rpm)	450	450	450	550

3.2 UNIDADES EXPERIMENTAIS

Os experimentos apresentados neste trabalho foram realizados em duas etapas. Na primeira etapa utilizaram-se as instalações do Laboratório de Controle de Processos - LCP, no Departamento de Engenharia Química e de Alimentos da Universidade Federal de Santa Catarina. A unidade experimental utilizada consiste, basicamente, de: um reator do tipo batelada encamisado e agitado, construído em vidro de borosilicato (FGG Equipamentos Científicos) com ausência de chicanas internas, volume total de um litro, diâmetro de 100 mm e bocais de alimentação e inspeção; um inversor de frequência da marca *µline*-WEG conectado à alimentação de um motor trifásico de 0,25 cv, marca Eberle com possibilidade de taxas de agitação de 0 a 4000 rpm; um agitador com impelidor tipo hélice tripla; um tacômetro digital da marca TacoTron modelo TD2004-C com sensor ótico; um banho termocriostático, um termopar do tipo J da marca Ecil, com referência eletrônica, conectado a um amplificador de sinal e a um conversor com display digital; um reservatório de nitrogênio gasoso.

A temperatura do meio reacional é controlada pelo banho termocriostático cuja temperatura é controlada por um controlador do tipo proporcional-integral-derivativo. A frequência de agitação é mantida pelo inversor de frequência no valor especificado com uma precisão de ± 5 rpm. A distância entre o impelidor do agitador e o fundo e a lateral do reator é de 20 mm e sua haste possui inclinação de 20° em relação à vertical. Nitrogênio gasoso é alimentado por um dos bocais de alimentação e controlado por meio de uma válvula manual; para evitar que o nitrogênio injetado no meio reacional arraste consigo vapores do monômero, utiliza-se um condensador conectado a um dos bocais do reator, conforme transcrito GONÇALVES (2003). Tanto o reator quanto os equipamentos auxiliares na produção do material estão esquematizados na Figura 3.1.

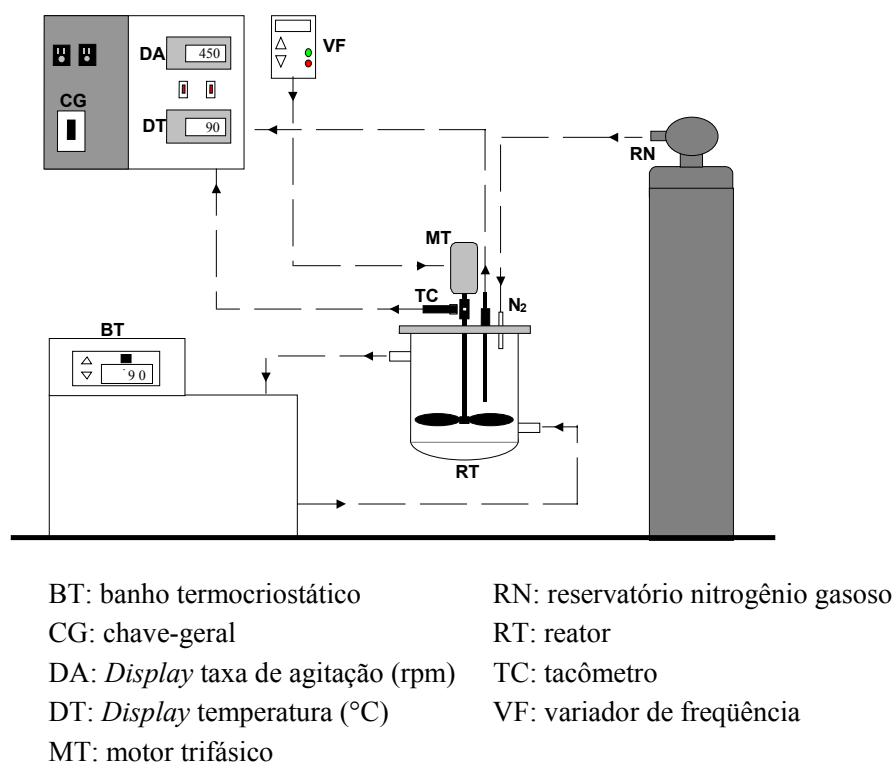


Figura 3.1 - Equipamento para produção do material.
 (GONÇALVES, 2003).

Na segunda etapa os trabalhos foram desenvolvidos junto ao Laboratório de Simulação e Controle de Processos – LSCP, no Departamento de Engenharia Química da USP. Todas as reações foram realizadas em um reator encamisado e agitado de aço inoxidável, sem chicanas internas e com volume total de 3 litros.

A Figura 3.2 é uma reprodução da tela de computador gerada pelo programa desenvolvido em LabView utilizado para controlar o reator. O controle deste reator é totalmente automático. O usuário programa uma receita com os perfis de alimentação e temperatura de reação desejada e pode dar partida no reator assim que a temperatura inicial de reação é atingida. O sistema dispõe de 5 bombas de membrana (Prominent) e 5 balanças para alimentação simultânea de diversos reagentes, o que confere grande flexibilidade ao sistema. O controlador PID de cada bomba desenvolvido no programa regula a alimentação através do número de pulsos por minuto, verificando a quantidade de reagente alimentado através da respectiva balança. O controle de temperatura do reator é feito por um controlador PID que atua sobre as válvulas de água quente proveniente do aquecedor indutivo e sobre a água fria proveniente da rede. Porém, todas as reações de polimerização em suspensão foram realizadas em batelada, usando as formulações apresentadas na Tabela 3.3.

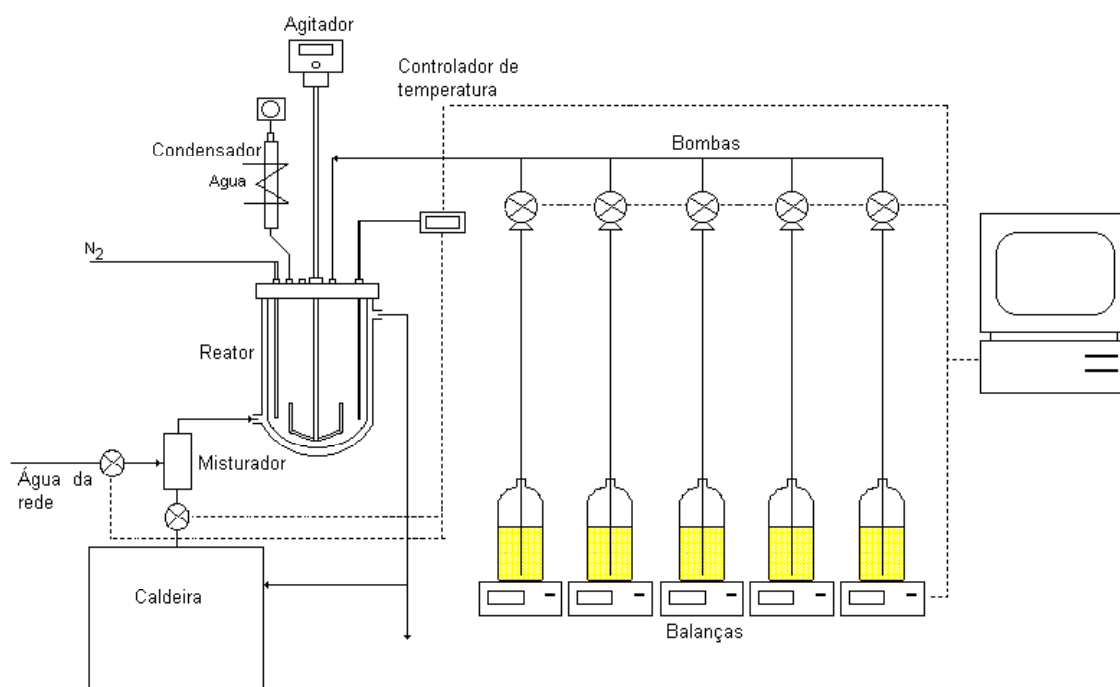


Figura 3.2 - Representação simplificada do processo

Para verificar se o sinal do Raman é afetado pela distribuição de tamanho de partículas foram realizadas reações com diferentes quantidades de surfactante e velocidades de agitação. A caracterização off-line foi feita medindo a evolução da conversão ao longo da reação por gravimetria e a DTP foi medida por peneiramento.

O espectro de Raman foi coletado em um FRA 106/S FT-Raman acoplado a um espectrômetro Bruker IFS 28/N, equipado com um quartzo *beamsplitter*. As medidas foram realizadas na escala de 100 a 4000 cm^{-1} com resolução de 8 cm^{-1} sendo a frequência e a potência, respectivamente, 1064 nm e 450 mW. Durante a reação de polimerização de estireno em suspensão os espectros foram coletados com 32 scans, a fim de permitir medidas rápidas compatíveis com a dinâmica das reações em batelada, e a sonda Raman foi conectada a janela do reator, a qual é feita de vidro com espessura de 15 mm, como esta descrita na Figura 3.3.

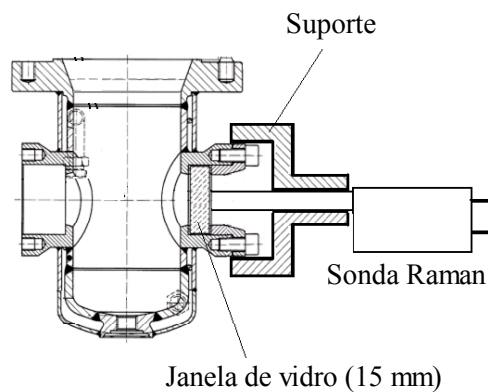


Figura 3.3 – Ilustração da sonda Raman conectada a janela do reator.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL

3.3.1 Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica baseada no espalhamento de luz, sendo um método atrativo para monitoramento da polimerização de monômeros vinílicos. Visto que as bandas da dupla ligação $C = C$ dos monômeros vinílicos apresentam um forte sinal e desaparecem durante a reação, como mostrado na Figura 3.5. Deste modo para reações utilizando apenas um monômero a conversão pode ser estimada diretamente pelo Raman desde que a intensidade do espalhamento do espectro seja linear com a concentração do monômero. Neste trabalho, a área correspondente a banda da dupla ligação $C = C$ do monômero foi mostrado nas Figuras 3.4 e 3.5. Estas figuras mostram o espectro do estireno, bem como o espectro coletado durante a polimerização em suspensão.

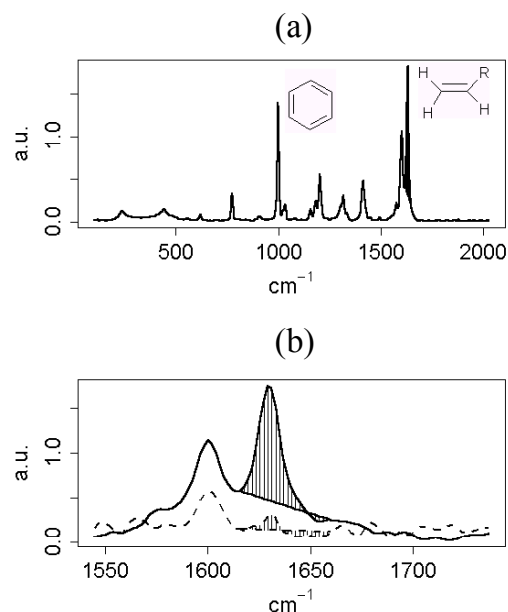


Figura 3.4 – (a) Espectro do estireno. (b) Área correspondente a dupla ligação C = C usada para estimar a conversão de monômero, a linha contínua corresponde ao primeiro espectro da reação R2 e a linha tracejada a um espectro após 118 minutos de reação.

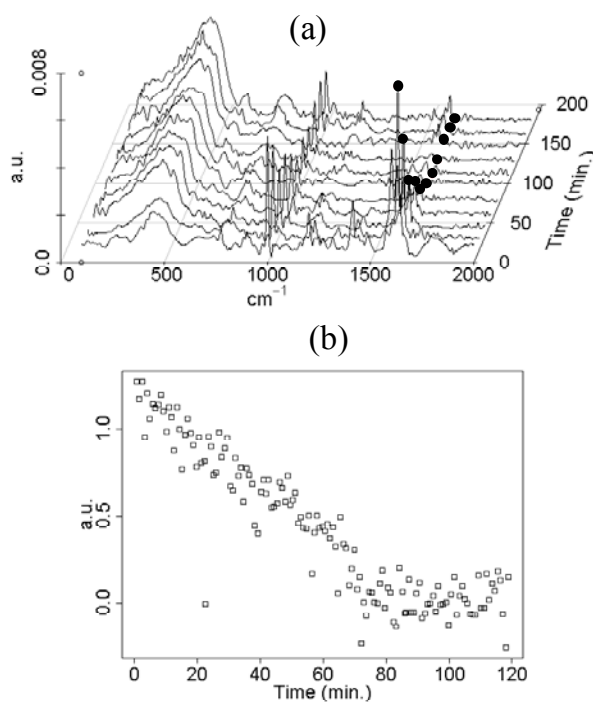


Figura 3.5 – (a) Espectro coletado durante a reação R2, os pontos correspondem à banda da dupla ligação. (b) Área correspondente a dupla ligação C = C.

O espectro do Raman, coletado durante as reações, foi obtido por um número pequeno de *scans* a fim de reduzir o tempo de aquisição dos espectros, o que resulta em uma baixa razão sinal/ruído. Portanto, um filtro dinâmico foi usado. Neste caso, o filtro é aplicado após 4 minutos e 15 segundos de reação, e os cinco valores de concentração estimados no início da reação até 4'15" são usados na primeira aplicação do filtro. Este procedimento é aplicado sucessivamente, em cada instante o valor predito pelo modelo de calibração é corrigido pelo filtro *spline*, usando todos os pontos (brutos) avaliados no tempo considerado. É importante enfatizar que o procedimento do filtro foi designado para utilização em linha, deste modo a correção não é aplicada em ordem inversa. O uso deste filtro é indicado para redução da variabilidade da estimação.

Análise do componente principal 'PCA' é aplicado nos dados obtidos pelo espectro. Para ser capaz de manusear convenientemente os dados, estes são escritos na forma de matrizes *i.e.* \mathbf{X} , onde cada coluna na matriz espectral representa um espectro coletado. Como os resultados dos dados originais são descritos em termos de novas variáveis, *i.e.*: $\mathbf{X}=\mathbf{TP}^T$, onde \mathbf{T} é uma nova matriz de variáveis também conhecida como matriz de contagem (*scores*) e \mathbf{P} é usado para projetar \mathbf{X} em \mathbf{T} (*i.e.* $\mathbf{XP}=\mathbf{T}$), e é chamado de matriz de carregamento (*loadings*). O T sobrescrito mantém a operação de transposição da matriz. As matrizes serão separadas em seus autovalores que são chamados fatores ou componentes principais. A vantagem dessa aproximação é que nem todos os componentes principais são necessários para descrever as figuras espectrais relevantes, por exemplo, alguns destes vetores simplesmente representam o ruído espectral da medida. Apenas os componentes principais relevantes serão utilizados ao invés de todo o espectro original, o que leva a uma considerável redução da quantidade de dados. A informação detalhada sobre o desenvolvimento de modelos de calibração multivariada pode ser obtida em REIS *et. al.*, (2003).

Para estudar a viabilidade de usar a espectroscopia Raman, para o monitoramento em linha de reações de polimerização em suspensão e a influência da distribuição de tamanho de partículas no espectro do Raman, foram realizados dois tipos diferentes de análises: a) a coleta de espectros (na média de 32 *scans* a fim de permitir medidas rápidas, compatíveis com a dinâmica

das reações em batelada) com a sonda Raman conectada a janela do reator; b) coleta de espectros (na média de 256 *scans* a fim de melhorar a razão sinal/ruído) com a sonda posicionada sobre amostras, de partículas de poliestireno previamente secas, ou conectada a um balão de vidro contendo monômero (estireno).

3.3.2 Gravimetria

Para as análises de gravimetria foram retiradas amostras ao longo da reação. A amostra era dissolvida numa cápsula contendo tolueno e 0,05g de inibidor (p-benzoquinona) e, em seguida, levada para uma estufa a vácuo (marca Marconi modelo MA 030) para secagem até que o peso da amostra fosse constante. Ao final a massa seca era pesada, numa balança analítica da marca GEHACA modelo BG-200, e a conversão do polímero determinada.

3.3.3 Distribuição do tamanho de partículas – Peneiramento

O objetivo da análise granulométrica é a determinação da distribuição de tamanho das partículas do polímero produzido. Para determinação DTP do polímero foi utilizado um conjunto de peneiras da série Tyler da marca Bertel, com dez peças. O conteúdo retido em cada peneira é então pesado numa balança analítica, da marca GEHACA modelo BG-200. A fração mássica retida em cada peneira dividida pela massa total e multiplicada por 100 representa a percentagem em peso de cada fração, conforme a Equação (3.1) mostrada abaixo:

$$MalhaZ = \frac{M_z}{M_t} * 100 \quad 3.1$$

onde:

MalhaZ = percentagem em peso das pérola retidas na malha Z;

M_Z = massa das pérolas retidas na malha Z;

M_t = massa total das pérolas.

3.3.4 Quantidade de monômero residual - Cromatografia Gasosa

A cromatografia gasosa é uma técnica de separação em que componentes gasosos ou vaporizados são injetados numa coluna composta de uma fase estacionária, líquida ou sólida, e uma fase móvel gasosa. A amostra, após a injeção, é arrastada através da coluna pela fase móvel e o tempo necessário para atravessar a coluna depende da afinidade dos componentes da amostra com a fase estacionária e móvel. Como substâncias diferentes apresentam afinidades diferentes, os tempos em que estarão retidos na coluna não serão os mesmos. O tempo de retenção pode, então, ser utilizado para identificação de diversos compostos. Os componentes podem ser detectados por uma série de técnicas, assim que emergem sucessivamente da coluna cromatográfica. Partindo do sinal do detector são coletadas informações acerca do número, natureza e quantidades dos componentes presentes. Na análise de polímeros a cromatografia gasosa tem sido usada na determinação de componentes gasosos dentro de estruturas poliméricas como resíduos de monômeros, substâncias vaporizadas de aditivos. Produtos de decomposição sob calor, provenientes tanto dos próprios polímeros quanto de seus aditivos, podem ser analisados com o uso de outras técnicas acopladas como análise de infravermelho ou espectroscopia de massa.

3.3.5 Morfologia da partícula – Análise de Imagem

As imagens para avaliação da morfologia das partículas e a incorporação de grafite, foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura, M.E.V, num aparelho marca PHILIPS modelo XL-30. O equipamento possui filamento de tungstênio e, devido à natureza não-condutora do poliestireno, houve a necessidade de metalização das amostras. Nitrogênio líquido foi empregado para fragilizar as pérolas a fim de fraturá-las e expor a matriz polimérica.

3.3.6 Percentagem de grafite incorporado – Filtração

Para as análises de percentagem de grafite incorporado no poliestireno, foi analisada água usada como meio contínuo na reação. A água foi filtrada, várias vezes, até que todo o grafite existente ficasse retido no papel filtro e, em seguida, levado para uma estufa a vácuo (marca Marconi modelo MA 030) para secagem até que o peso da amostra fosse constante. Ao final a massa seca era pesada, numa balança analítica da marca GEHACA modelo BG-200, e a percentagem de grafite determinada.

3.3.7 Caracterização superficial do grafite – Análise Imediata

A análise imediata do grafite foi determinada segundo a norma MB 15 (ABNT).

4 RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos no desenvolvimento desta dissertação. A seção 4.1 apresenta os resultados da influência do grafite na cinética da reação e na distribuição de tamanho das partículas. Na seção 4.2 são apresentados os resultados obtidos com o monitoramento Raman da conversão de monômero e da distribuição de tamanho das partículas.

4.1 RESULTADO DAS REAÇÕES COM GRAFITE

Inicialmente foram realizadas reações sem grafite e com diferentes percentagens de grafite, objetivando avaliar a influência da concentração deste sobre a cinética da reação. A Tabela 3.1 apresenta as formulações utilizadas.

Analisando a Figura 4.1, é possível observar que com o aumento da concentração de grafite ocorre uma diferença significativa na cinética da reação. Até 30% de conversão as reações têm o mesmo comportamento devido a grande quantidade de iniciador adicionada no início da reação. Após este ponto é fácil notar, mesmo na reação G1 com apenas 1% de grafite, que ocorre um retardo na cinética da reação, que se torna muito mais evidente na reação G6 que com 160 min de reação não atinge 80% de conversão.

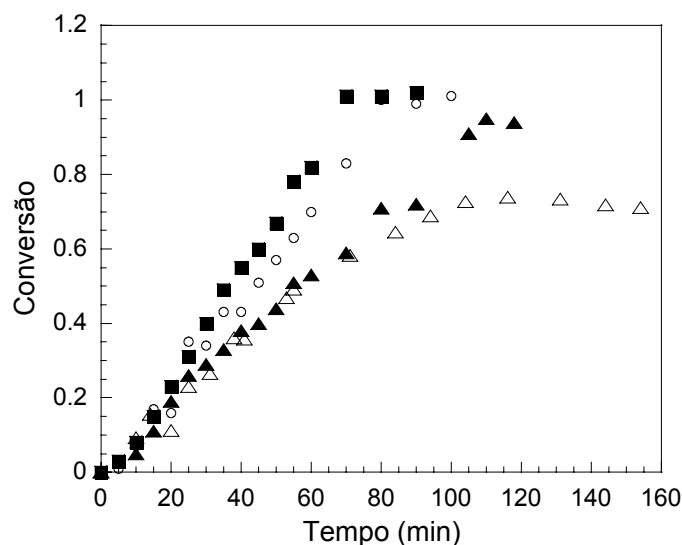


Figura 4.1 – Evolução da conversão de monômero, obtido por gravimetria, durante as reações G0, G1, G3 e G6. ■ Reação G0; ○ Reação G1; ▲ Reação G3; △ Reação G6.

Foram realizadas análises de monômero residual para as reações G0, G1 e G6, os resultados estão na Tabela 4.1. Pode-se observar que os resultados obtidos estão coerentes com os dados obtidos por gravimetria, pois quanto menor a conversão final, maior a concentração de monômero residual.

Tabela 4.1 – Percentagem de monômero residual das reações G0, G1 e G6.

	G0	G1	G6
Monômero Residual	2 %	3 %	13 %
Tempo de reação (min)	90	120	200

A explicação para a diminuição da taxa de reação com o aumento da concentração de grafite no meio reacional pode vir da composição do grafite. O grafite apresenta reatividade muito baixa e uma difícil molhabilidade por materiais aquosos e orgânicos, devido a sua baixa energia superficial. Ou seja, pode-se dizer que a sua reduzida energia superficial atenua significativamente a necessidade das partículas reagirem ou serem molhadas por outros materiais para minimizar a energia livre do sistema.

Embora a reatividade do grafite seja relativamente baixa, ela é uma função composição do mesmo, pois a reatividade ela deriva essencialmente das arestas do cristal, defeitos pontuais na região da face, tais como vacâncias, e que também podem atuar como sítios ativos da estrutura. As ligações instáveis nas arestas das camadas de carbono se assemelham as ligações incompletas presentes na superfície da maioria dos óxidos e são saturadas principalmente por O_2 e H_2 , resultando em diferentes grupos funcionais. Tais grupos funcionais têm um pronunciado efeito nas propriedades superficiais de carbono, pois constituem sítios ativos que tem alta afinidade pela água (sítios hidrofílicos) e que aumentam a reatividade do material (OLIVEIRA, *et al.*, 2000) que podem reagir com os radicais livres existentes no meio reacional, provocando uma diminuição da taxa de reação devido a diminuição da concentração de radicais livres presentes no meio reacional. Portanto quanto maior a concentração de grafite (reação G6) mais lenta é a reação.

A Figura 4.2 mostra a distribuição de tamanho de partícula das reações G0, G1, G3 e G6. Como pode ser observada, a DTP das reações aumentam de acordo com a quantidade de grafite adicionada. A reação G0 apresenta uma grande fração de partículas abaixo de 300 μm , enquanto somente uma pequena fração de partículas da reação G6 esta abaixo de 300 μm .

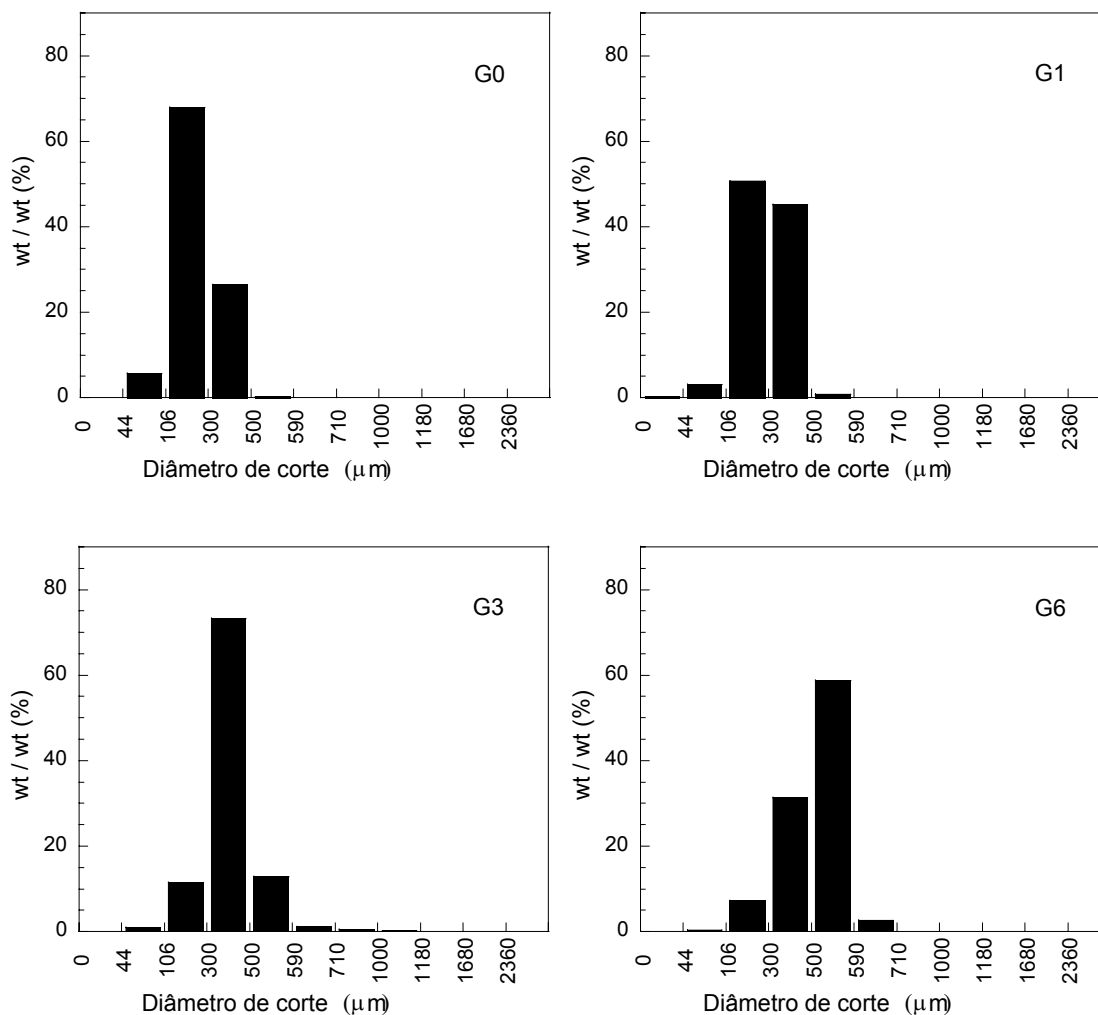


Figura 4.2 - Distribuição de tamanho das partículas das reações G0, G1, G3 e G6 obtidas por peneiramento.

Numa polimerização em suspensão o quebramento e a coalescência das gotas dispersas do monômero ocorrem simultaneamente devido às condições de turbulência existentes. A estabilidade das gotas formadas bem como o tamanho das gotas depende de uma série de fatores, que influenciam de alguma forma as taxas de quebramento e coalescência (YUAN, *et al.*, 1991).

Com o avanço da polimerização, a viscosidade das gotas de monômero-polímero aumenta, ou seja, o comportamento das gotas não é o mesmo durante a reação. Portanto, com o

aumento da concentração de grafite ocorre um aumento do tempo de duração dos estágios da reação que são fundamentais para a formação das partículas de polímero tendo grande influência no tempo que a reação leva para passar de 20 a 60% de conversão, que é o estágio viscoso, onde a taxa de coalescência das partículas é crítica afetando diretamente a distribuição de tamanho final das partículas. Após este estágio, aos 70% de conversão, as partículas atingem o ponto de identificação do processo e não se alteram mais.

Na reação G3a foi utilizado o Grafite 2, como mostra a Figura 4.3, observa-se um aumento significativo da cinética da reação em relação a reação G3 . Tal comportamento, pode ser explicado por uma possível redução do número de grupos funcionais presente na superfície do material, como mostra a Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Número de grupos funcionais presentes no Grafite 1 e 2.

Grupos funcionais	Grafite 1	Grafite 2
Fenol, enol, carbonila	2.45 (meq/100g)	14.81 (meq/100g)
Ácidos carboxílicos	492.24 (meq/100g)	130.85 (meq/100g)

Esta redução do número de grupos funcionais permite que um número maior de radicais livres (formados pela decomposição do iniciador) fiquem disponíveis no meio reacional, provocando uma aceleração na cinética da reação.

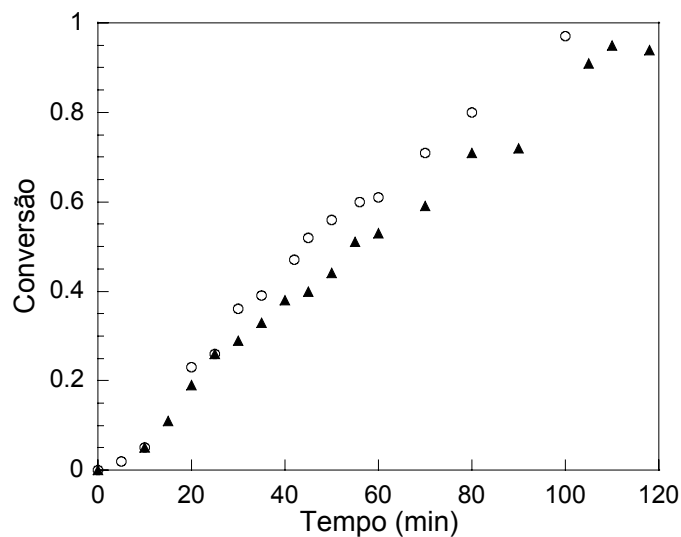


Figura 4.3 – Comparação da conversão de monômero, obtido por gravimetria, durante as reações G3 e G3a. ▲ Reação G3; ○ Reação G3a

Na reação G3b foi reduzida pela metade a quantidade de iniciador, o que torna a cinética da reação mais lenta, já que a taxa de decomposição do iniciador é menor, como mostra a Figura 4.4.

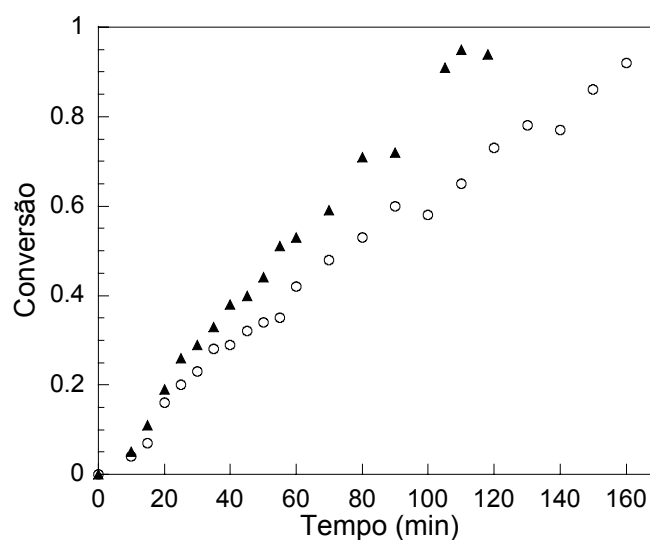


Figura 4.4 – Evolução da conversão de monômero, obtido por gravimetria, durante as reações G3 e G3b. ▲ Reação G3; ○ Reação G3b

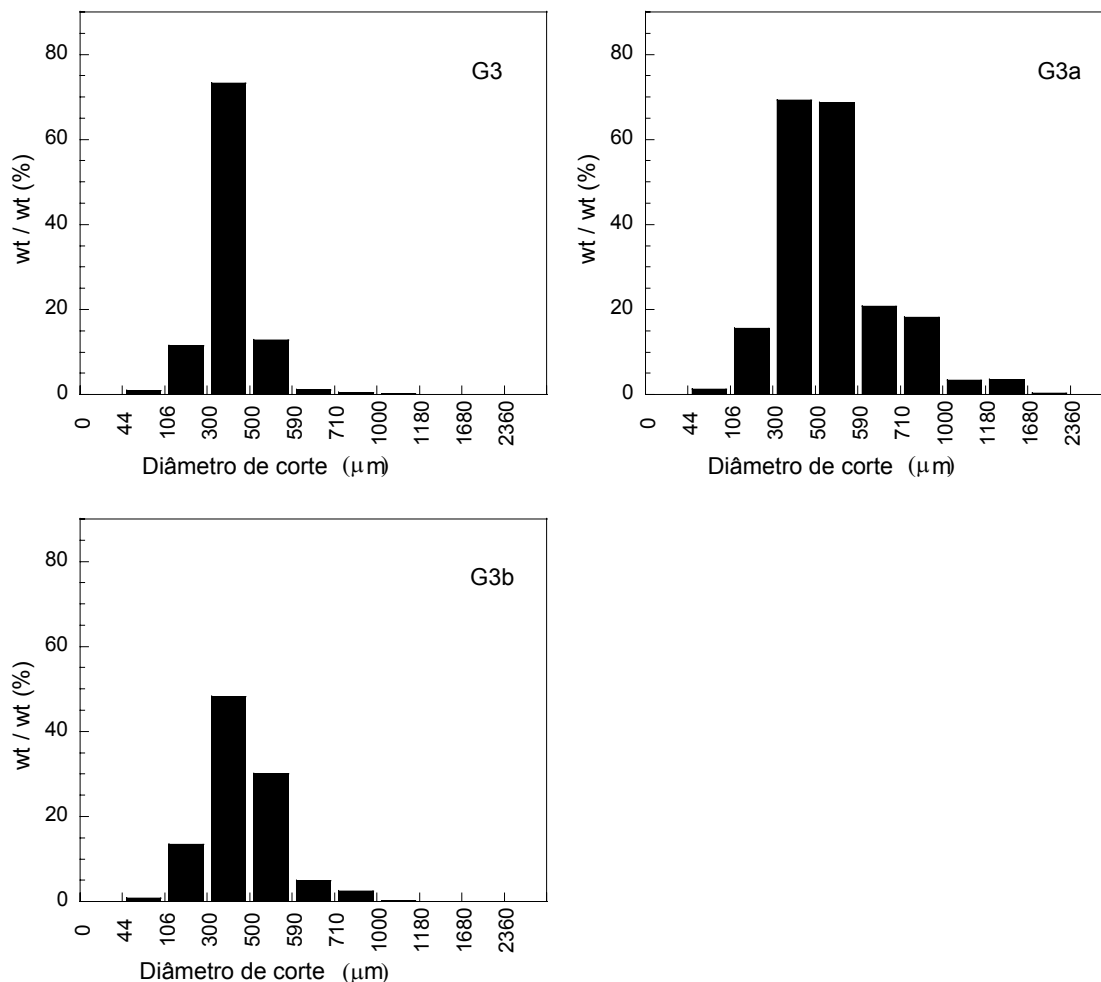


Figura 4.5 – Distribuição de tamanho das partículas das reações G3, G3a e G3b obtidas por peneiramento.

A distribuição de tamanho das partículas depende da mudança de viscosidade da fase dispersa com a conversão, e o grafite interfere na viscosidade da fase polimérica. Então mesmo mantendo todas as condições operacionais entre as reações G3 e G3a, não é possível comparar diretamente a DTP destas reações, pois não utilizam o mesmo grafite e também não têm a mesma razão de incorporação. Com a finalidade de quantificar a percentagem de grafite existente na fase aquosa, as fases aquosas das reações G3 e G3a foram filtradas, Na reação G3 ficou 20% de Grafite 1, enquanto que na reação G3a apenas 10% de Grafite 2 permaneceu na fase aquosa.

A redução da concentração de iniciador também influencia o tempo de reação necessário para atingir o ponto de identificação da partícula (PIP), o qual é alcançado de forma mais lenta. Isto pode ser explicado pela redução da taxa de polimerização, que retarda o aumento da viscosidade da mistura monômero-polímero, fazendo com que o efeito gel não se torne pronunciável logo nos estágios iniciais da reação. Desta forma, a taxa de aumento da viscosidade é menor, aumentando o período em que as partículas sofrem coalescência, aumentando portanto o tamanho das partículas, MACHADO (2000). Na Figura 4.5 a distribuição de tamanho das partículas da reação G3b mostra que a redução da concentração de iniciador tende a deslocar as curvas de distribuição em direção aos diâmetros de maior tamanho.

As análises de microscopia eletrônica de varredura mostram que o grafite está distribuído de uma forma homogênea na matriz polimérica. Como pode ser observado na Figura 4.6.

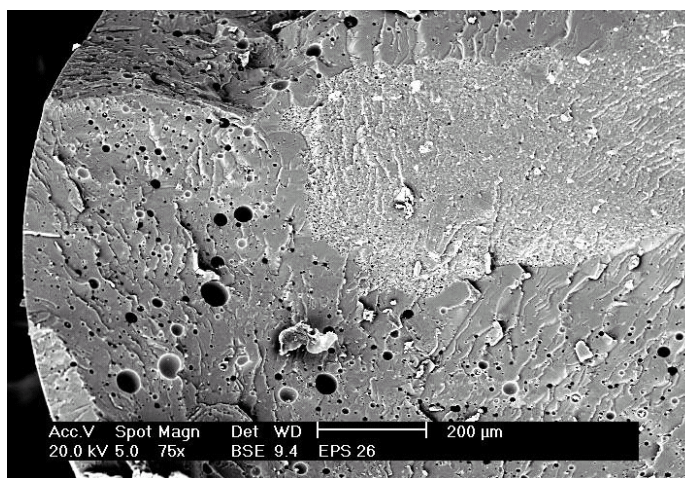


Figura 4.6 – Micrografia da amostra de poliestireno da reação G6.

4.2 RESULTADOS DO MONITORAMENTO RAMAN

A polimerização em suspensão apresenta uma alta heterogeneidade, o que torna o seu monitoramento um desafio. A quantificação *off-line* da conversão de monômero por gravimetria apresenta como maior dificuldade a retirada de amostras representativas do reator. Já o monitoramento por Raman através da janela do reator, não é invasivo e tem como vantagem a agitação do meio reacional, que reduz a heterogeneidade do meio.

A Figura 4.7 mostra o monitoramento por Raman de uma polimerização em suspensão (R2) para conversão estimada diretamente do espectro e após a aplicação do filtro. Nesta figura uma boa aproximação entre a estimativa por Raman e dados gravimétricos são observados. Os dados gravimétricos foram obtidos até 75 minutos de reação. Após isto, a válvula usada para coletar as amostras no fundo do reator foi obstruída com poliestireno e não pode mais ser utilizada.

Após atingir o ponto de identificação de partícula, aproximadamente 70% de conversão, as partículas de polímero tornam-se duras e estáveis. Na Figura 4.7(a) um aumento é observado na variabilidade da estimativa por Raman após o ponto de identificação de partículas. Esta variabilidade da estimativa do Raman é devido à heterogeneidade do meio, como a área de incidência do Raman é limitada poderia, portanto, ser uma partícula de polímero inteira, ou várias partículas, ou apenas a fase aquosa. Antes do ponto de identificação, as partículas são muito pegajosas e algumas delas podem aderir por um curto período de tempo na janela do reator aumentando o sinal do espectro do poliestireno, quando estas partículas atravessam ou cruzam o laser melhoram a estimativa da concentração de estireno, outro fator que deve ser levado em conta, é o erro no cálculo da área abaixo da banda devido a dupla ligação $C = C$. A altas conversões ($x > 70\%$) esta área torna-se bem pequena, portanto, é mais afetada pelo sinal de ruído do que no início da reação (ver figura 3.5(b)). Todavia, como mostrado na figura 4.7(b) o uso de um filtro leva a uma redução significativa da variabilidade de estimativa.

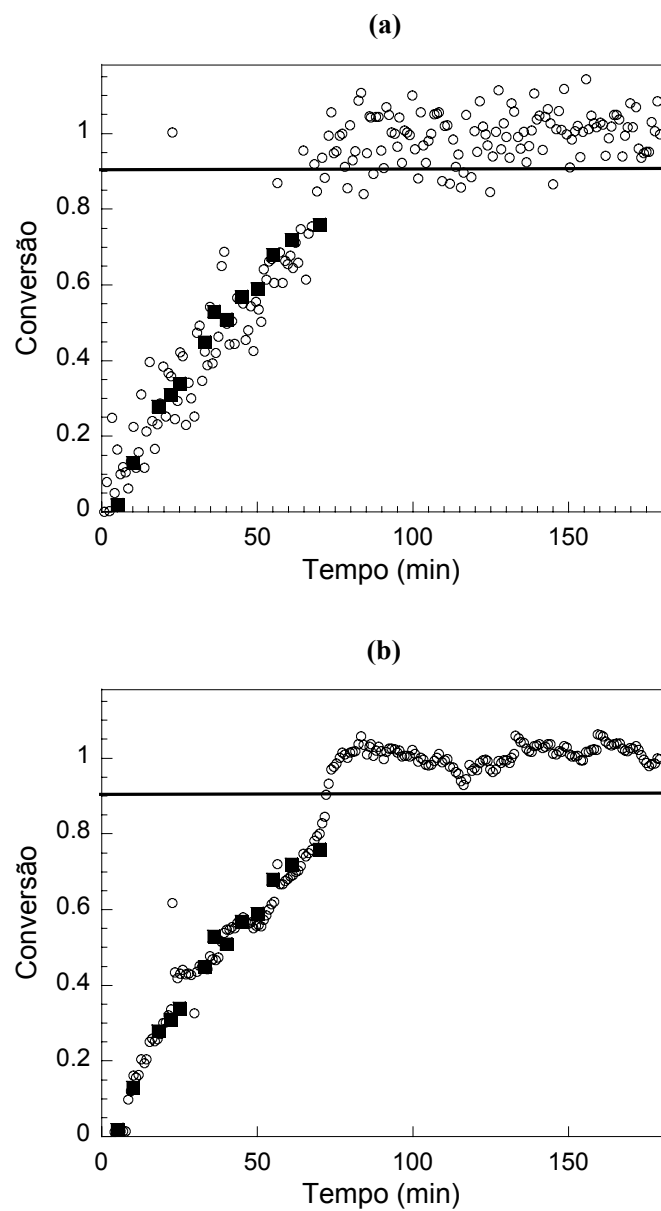


Figura 4.7 – Evolução da conversão de monômero durante a reação R2. (a) Estimação por Raman sem filtro. (b) Estimação por Raman com filtro *smoothing spline*. Os quadrados em negrito denotam a quantificação feita por gravimetria.

A Figura 4.8 mostra os resultados da estimação por Raman da conversão com um filtro *smoothing spline* durante as reações R1, R2, R3 e R4. Estas reações foram realizadas a diferentes temperaturas e a altas temperaturas as reações são muito rápidas. Como a temperatura das reações R2 e R3 é a mesma, ambas as reações apresentaram uma polimerização muito similar.

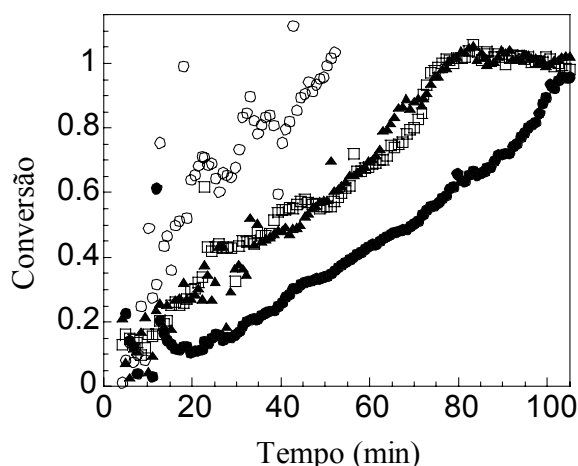


Figura 4.8 – Conversão das reações R1, R2, R3 e R4 estimadas por Raman e com filtro *smoothing spline*. o Reação R1; □ Reação R2; ▲ Reação R3; ● Reação R4.

A Figura 4.9 mostra a distribuição de tamanho das partículas de todas as reações. Como pode ser observada, a DTP de R1, R3 e R4 são muito amplas. Além disso, R1 apresenta uma grande fração de partículas acima de 2360 micras e maior heterogeneidade da distribuição de tamanho de partículas. O tamanho grande das partículas deve ser a causa da considerável dispersão observada na estimada conversão da reação R1 (veja figura 4.8), desde um amplo tamanho de partículas, a maior heterogeneidade do meio reacional.

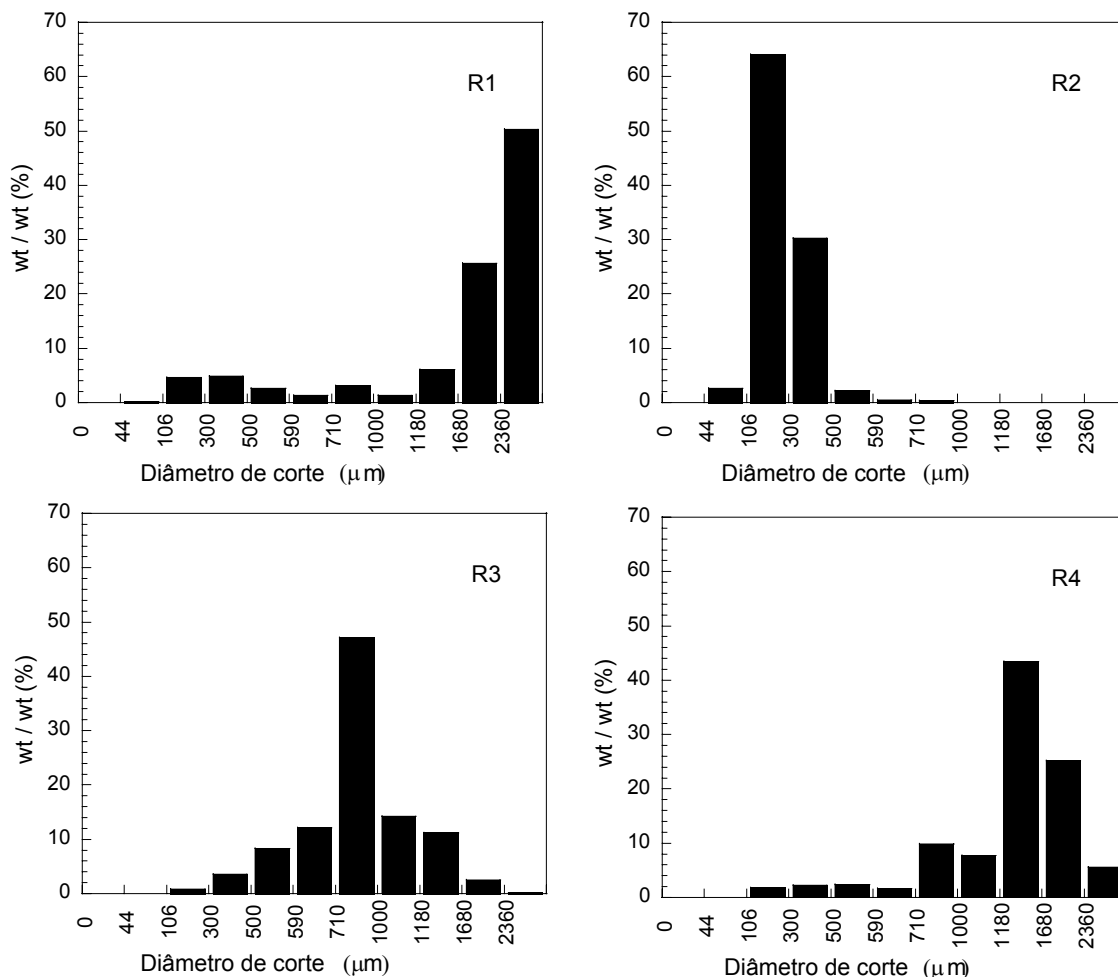


Figura 4.9 – Distribuição de tamanho das partículas das reações R1, R2, R3 e R4 obtidas por peneiramento.

Estes resultados mostram a possibilidade de ser detectado a variação da heterogeneidade do meio. A fim de verificar como e se a distribuição do tamanho das partículas do polímero afetam o espectro do Raman, uma análise dos espectros foi realizada por PCA. O *score* do primeiro componente principal adequado para o dado da reação R2 (*i.e.* $X_{R2} = T_{R2} P^T$, onde T_{R2} são os *scores* correspondente da reação R2 e X_{R2} corresponde o espectro da reação R2) foram comparados com os *scores* correspondentes às reações R1, R3 e R4 realizados no primeiro componente principal de R2 (*i.e.* $X_{Rn}P = T_{Rn}$, onde T_{Rn} são os *scores* correspondentes a reação R_n e X_{Rn} corresponde os espectros da reação R_n , $n = 1, 3, 4$). Na Figura 4.10, é observado que no

início da reação (até aproximadamente 25 minutos) o *score* apresenta o mesmo perfil, depois começa a divergir. É importante observar que a reação R1, com partículas maiores (veja Figura 4.9), também apresenta o perfil mais diferente dos *scores*. A idéia de usar o *score* é mostrar que ao monitorar uma reação é possível detectar variações no diâmetro de partícula, ou seja, duas reações podem ter cinéticas muito parecidas mas com diâmetro de partículas diferentes apresentam *scores* diferentes também.

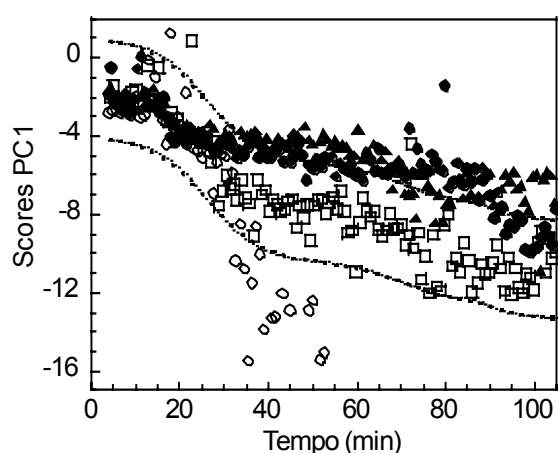


Figura 4.10 – Valores *score* versus tempo pelo primeiro componente principal dos dados estimados da reação R2 projetada no primeiro componente principal. o Reação R1; □ Reação R2; ▲ Reação R3; ● Reação R4.

Na sequência, somente os *scores* das reações R2 e R3 serão comparados. Estas reações são muito interessantes, visto que elas foram realizadas na mesma temperatura, mas com diferentes quantidades de surfactante, estas reações têm um perfil de conversão muito semelhante (veja Figura 4.8) e distribuição de tamanho de partículas completamente diferentes (veja Figura 4.9). Na reação R2 o surfactante, DBSS, foi adicionado aos 25 minutos de reação e na reação R3 não foi usado surfactante. Como o surfactante, DBSS aumenta a estabilidade das partículas, um dos efeitos obtidos é a redução do tamanho delas. Conseqüentemente, a DTP da R2 foi deslocado para valores menores quando comparados com R3. As Figuras 4.11(a) e 4.11(b) sugerem que após 25 minutos de reação o espectro das reações começa a mudar e este ponto corresponde exatamente à adição do surfactante em R2.

Deve-se observar que esta diferença não é observada na conversão das duas reações, como mostra figura 4.8.

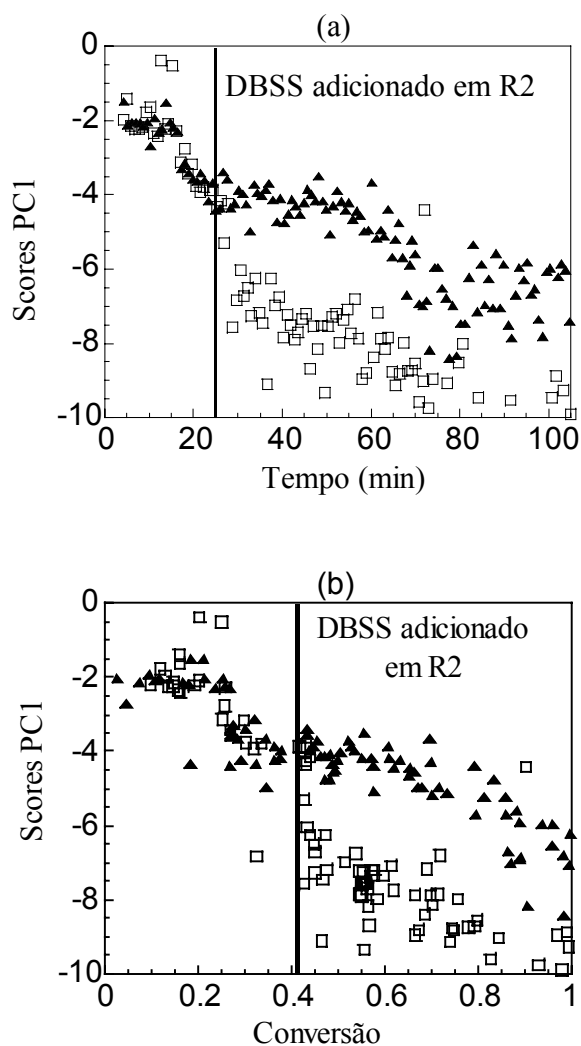


Figura 4.11 - Valores do *score* para o primeiro componente principal estimado para os dados da reação R2 projetados pelo primeiro componente principal. (a) *Scores* versus tempo. (b) *Scores* versus conversão. □ Reação R2; ▲ Reação R3.

A Figura 4.12 mostra as cargas correspondentes ao primeiro componente principal realizado em amplos valores negativos em torno de 500 cm^{-1} . E o espectro normalizado das reações R2 e R3 também mostram a taxa dos espectros entre 200 e 600 cm^{-1} possibilitando a distinção das duas reações como mostrado na Figura 4.13. Após o estágio inicial da reação, em torno de 25 minutos, reação R2, com tamanhos pequenos de partículas, tem uma intensidade maior de espalhamento do que a reação R3 em região de menor número de onda.

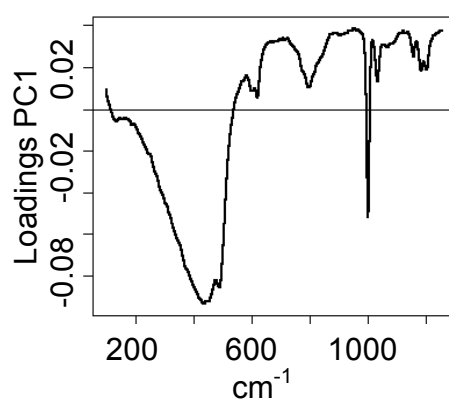


Figura 4.12 – Valores *loading* para o primeiro componente principal estimado para os dados da reação R2.

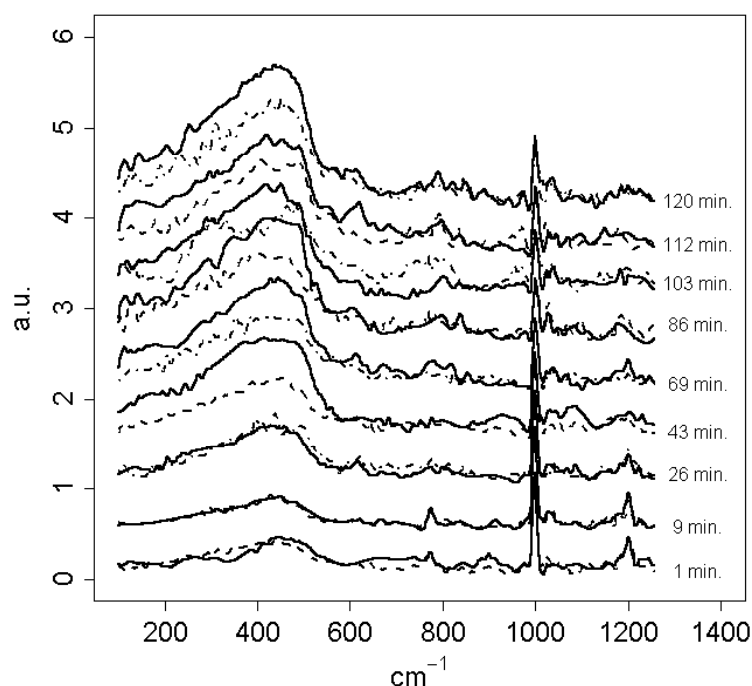


Figura 4.13 – Espectro coletado durante a reação R2 (linhas contínuas) e reação R3. Todos os espectros foram normalizados para ter a mesma intensidade na faixa correspondente ao anel do benzeno que está em 1000 cm^{-1} . (Espectro mostrado com um deslocamento na linha abaixo para melhor visualização).

Estes resultados são muito animadores já que o efeito do DBSS sobre a DTP é quase imediato após ter sido adicionado na reação. Isto mostra que a espectroscopia Raman foi capaz de detectar quando ambas DTP começam a diferir entre elas.

b) a caracterização *off-line*

Os resultados obtidos por espectroscopia Raman em linha estão coerentes com aqueles obtidos *off-line*. Neste caso, as medidas foram feitas com uma média de 256 *scans* a fim de melhorar o sinal razão/ruído. Para realizar a coleta dos espectros das amostras a sonda foi posicionada de duas maneiras: exatamente acima das amostras de partículas de poliestireno secas e de monômero (Figura 4.14(a)); e conectada a um balão de vidro, onde foram coletados os espectros do balão vazio e então os espectros das partículas de poliestireno secas (Figura 4.14(b)). A Figura 4.14(a) compara o espectro estireno com o espectro de duas amostras

diferentes de partículas de poliestireno, com tamanho de partículas menores (P1) e com tamanho de partículas maiores (P2). A DTP de ambas as amostras (P1 e P2) são representadas na Figura 4.15. O espectro da amostra, com partículas menores, tem maior intensidade na dispersão do Raman que a amostra com partículas maiores. Por outro lado, é interessante observar que a mistura das duas amostras (50/50 % peso) resulta significativamente numa dispersão mais intensa como pode ser observado na Figura 4.14(b). Estes resultados podem indicar uma correlação entre o espectro do Raman e a distribuição de tamanho das partículas na escala de microns. É interessante notar que, Van den Brink et. al. (2002) e Reis et al (2003) observaram que existe uma correlação entre as partículas produzidas em emulsão (40 a 200 nm) e a região do espectro entre 400 e 500 cm^{-1} . Contudo, estes resultados não podem ser relacionados diretamente para partículas produzidas por polimerização em suspensão visto que a escala do tamanho de partículas é completamente diferente.

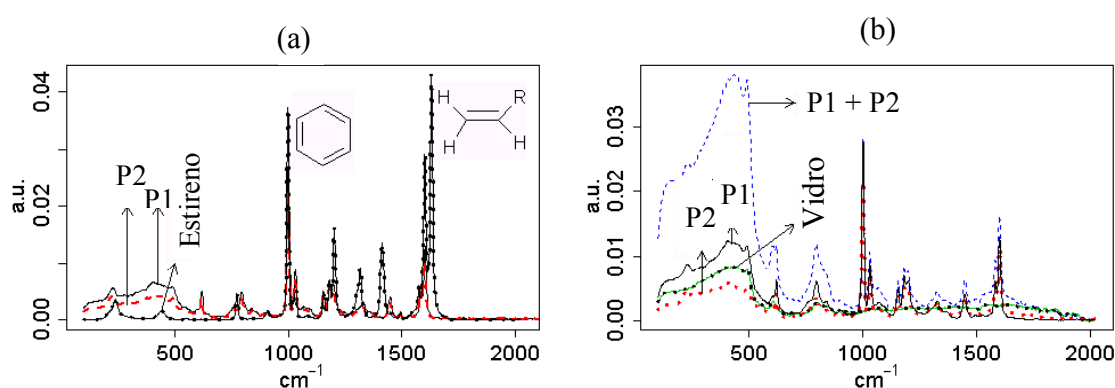


Figura 4.14 - (a) comparação entre o espectro Raman em linha do estireno e duas amostras de partículas de poliestireno secas com diferentes distribuição de tamanho das partículas. (b) Comparação entre o espectro Raman *off-line* coletado através da parede de um balão de vidro, das duas amostras de partículas de poliestireno secas e a mistura destas amostras e do balão de vidro vazio.

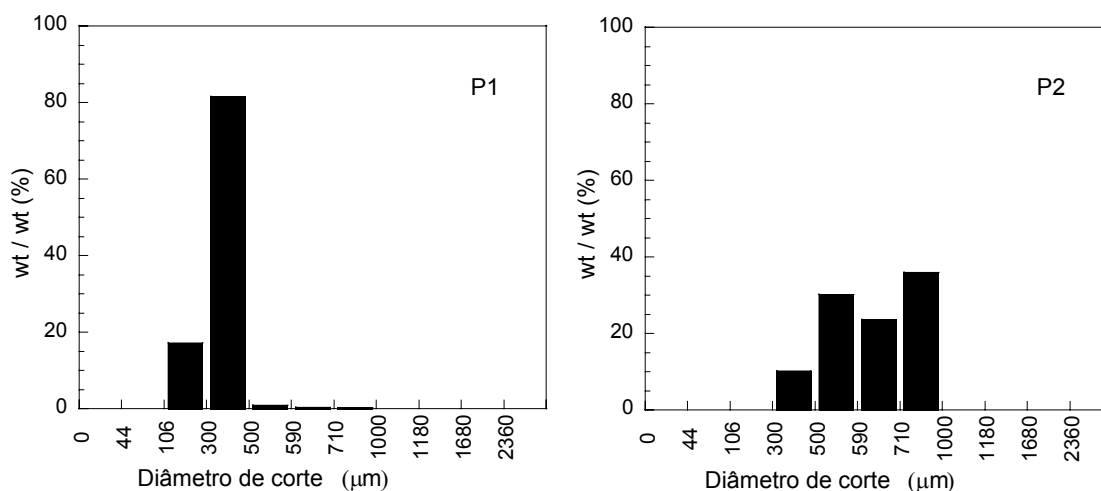


Figura 4.15 – Distribuição de tamanho das partículas das amostras de polímero P1 e P2 obtidos por peneiramento.

A Figura 4.16 ilustra os três tipos de comportamento correspondente a Figura 4.14(b) onde o espectro das partículas de poliestireno de diferentes tamanho é mostrado. A Figura 4.16(a) sugere um caminho de espalhamento de luz dinâmico que pode ocorrer durante a incidência do laser do Raman sobre as partículas, que resulta na perda do sinal. Como sugere também esta figura, quanto mais juntas as partículas, menos intenso seria a dispersão do espalhamento de luz dinâmico, conseqüentemente, a perda do sinal seria menor. Da mesma maneira a reação R2 (as Figuras 4.12), com tamanho de partícula menor e uma distribuição mais estreita do que a reação R3, tem um meio menos heterogêneo com uma concentração mais elevada de partículas e, conseqüentemente, apresenta menos dispersão do espalhamento de luz dinâmico e assim menor perda do sinal no laser de Raman do que a reação R3.

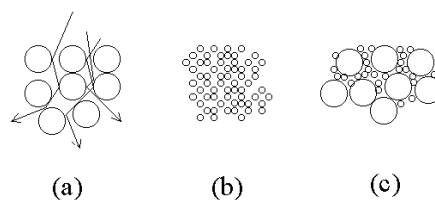


Figura 4.16 – Ilustração das partículas de polímero aglomeradas.

Os experimentos executados com as partículas secas do polímero (veja Figura 4.14), mostram que a mistura de pequenas e grandes partículas do polímero resultam, numa dispersão mais intensa de Raman comparado com a obtida pelas partículas separadas. Da mesma maneira, as contagens descritas na Figura 4.12 refletem mudanças na distribuição da partícula do polímero e podem ajudar na identificação do comportamento anormal durante a reação.

5 CONCLUSÃO

Os resultados apresentados neste trabalho mostram que o grafite tem uma grande influência na distribuição de tamanho das partículas e na evolução da conversão. Com o aumento da concentração de grafite nas reações ocorre um retardo significativo na cinética da reação e um aumento na DTP, devido a presença de grupos funcionais na superfície do grafite. As análises de microscopia eletrônica de varredura mostraram que o grafite está distribuído de forma homogênea na matriz polimérica. Foi possível, também, estimar a evolução da conversão durante a polimerização em suspensão pelos espectros coletados por Raman, com a sonda conectada à janela do reator com um curto tempo de intervalo de aquisição.

Foi observado que os espectros de Raman podem ser afetados pelo tamanho das partículas de polímero e por sua distribuição. As partículas pequenas de polímero resultam numa dispersão mais intensa de Raman do que as grandes. Este comportamento foi observado durante as reações monitoradas e na análise *off-line* das partículas de polímero secas. Nesta última análise observou-se também que a mistura de partículas pequenas e grandes do polímero resultam numa dispersão mais intensa dos espectros, comparado com os resultados obtidos antes da mistura, provavelmente devido à maior aglomeração das partículas.

Da mesma maneira, os *scores* obtidos para as reações, provavelmente, refletem mudanças na distribuição de tamanho da partícula do polímero. Estes resultados indicam que o monitoramento por espectroscopia Raman pode identificar o comportamento anormal durante reações da polimerização da suspensão com a formação de DTP inesperado. Além disso, os resultados indicam também que a espectroscopia Raman tem, provavelmente, o potencial de medir a DTP de polimerizações em suspensão já que o espectro de Raman é afetado pela DTP.

Desta forma é possível concluir que existe a necessidade de realização de mais pesquisas e experimentos para validar a metodologia aqui proposta. Seria interessante realizar o

monitoramento de reações de polimerização em suspensão com faixas de DTP mais estreitas (100-300 μ m).

Como sugestões para trabalhos futuros, para as reações de polimerização em suspensão com grafite, seria tratar a superfície do grafite antes de utiliza-lo, diminuir a quantidade de iniciador para aumentar o peso molecular do polímero e aumentar a porcentagem de EPS levando a um aumento estreitamento da DTP.

REFERÊNCIAS

ALBA, F.. United States Patent n.5.121.629, 1992.

ALOPAEUS, V.; KOSKINEN, J.; KESKINEN, K. I.. Simulation of the population balances for liquid-liquid systems in a nonideal stirred tank. Parte 1: Description and qualitative validation of the model. Chem. Engng. Sci., v. 54, pp. 5887-5899, 1999.

ALVAREZ, Je.; ALVAREZ, Jo.; HERNÁNDEZ, M.. A Population Balance Approach for the Description of Particle Size Distribution in Suspension Polymerization Reactors, Chem. Engng. Sci., v.49, pp. 99-113, 1997.

BAUMANN, C.; FEUSTEL, D.; HELD, U.; HÖFER, R.. “Stabilizing Systems for the Production of Polymer Dispersions”, Henkel-Referate, v.33, pp. 121-126, 1997.

BISHOP, R. B.. Practical polymerization for polystyrene. Massachusetts: Cahn Publishers Co., Inc., 1971.

CHATZI, E. G.; BOUTRIS, C. J.; KIPARISSIDES, C.. On-line monitoring of drop size distributions in agitated vessels. 1. Effects of temperature and impeller speed. Ind. Engng. Chem. Res., v. 30, pp. 536-543, 1991.a.

CHATZI, E. G.; BOUTRIS, C. J.; KIPARISSIDES, C.. On-line monitoring of drop size distributions in agitated vessels. 2. Effect of stabilizer concentration. Ind. Engng. Chem. Res., v. 30, pp. 1307-1313, 1991.b.

CHEN, G.; WU, C.; WENG, W.; WU, D.; YAN, W.. Preparation of polystyrene/graphite nanosheet composite. Polymer, v. 44, pp. 1781-1784, 2003.

DOWDING, P. J.; VINCENT, B.. Suspension Polymerisation to Form Polymer Bead, Colloids and Surfaces – A: Physicochem. Engng. Aspects., v.161, pp. 259-269, 2000.

GLUCK.. United States Patent n.6.340.713, 2002.

GONÇALVES, O. H.. Síntese e caracterização do poliestireno expansível: emprego de água como agente de expansão. Dissertação de Mestrado, Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, 2003.

GONG, K.; XIAO, P.; XIAO, M.. Preparation of exfoliated graphite/polystyrene composite by polymerization-filling technique, Polymer, v. 42, pp. 4813-4816, 2001.

HORÁK, D.; PELZBAUER, Z.; SVEC, F.; KÁLAL, J.. Reactive polymers. XXXIII. The influence of the Suspension Stabilizer on the Morphology of a Suspension Polymer, J. Appl. Polym. Sci., v. 26, pp. 3205-3211, 1981.

KIPARISSIDES, C.. Polymerization Reactor Modeling: A Review of Recent Developments and Future Directions, Chem. Engng. Sci., v. 51, pp. 1637-1659, 1996.

KIPARISSIDES, C. & MORRIS. Intelligent Manufacturing Of Polymers, Comp. Chem. Engng., v. 20, pp. 1113-1118, 1996.

KONNO, M.; AOKI, M.; SAITO, S.. Scale Effect on Breakup Process in Liquid-Liquid Agitated Tanks, J. Chem. Engng. Japan, v. 16, pp. 312-319, 1983.

MACHADO, R. A. F.. Modelagem e simulação da distribuição de tamanho de partículas produzidas em suspensão. Tese de doutorado, PEQ/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2000.

MAHABADY, H. K.; WRIGHT, D.. Semi-Suspension Polymerization Process, Macromol. Symp., v. 111, pp. 133-146, 1996.

MANO, E. B., 1985, Introdução a polímeros, Ed Edgard Blücher Ltda., São Paulo, SP.

MASCIOLI, C. M.. Otimização do processo de polimerização do estireno: a distribuição de tamanho das partículas do poliestireno. 2001. Dissertação de Mestrado - Departamento de Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis.

MASHIO, G.; FERRARA, I., BASSANI, C., NIEMAN, H.. An Integrated Calorimetric Approach for the Scale-up of Polymerization Reactors, Chemical Engineering Science, v. 54, pp. 3273-3282, 1999.

MIKOS, A. G.; TAKOUDIS, C. G.; PEPPAS, N. A.. Reaction Engineering Aspects of Suspension Polymerization, J. Appl. Polym. Sci., v. 31, pp. 2647-2659, 1986.

OHKITA, K.; NAKAYAMA, N.; SHIMOMURA, M.. The Polymerization of Styrene Catalyzed by n-Butyllithium in the Presence of Carbon Black, Carbon, v. 18, pp. 277-280, 1980.

OLIVEIRA, I. R.; STUART, A. R.; PANDOLFELLI, V. C.. Estabilização de Suspensões Aquosas Contendo Grafite, Cerâmica, v. 46, pp. 186-195, 2000.

PACEK, A. W.; CHAMSART, S.; NIENOW, A. W.; BAKKER, A.. The Influence of Impeller Type on Drop Size and Drop Size Distribution in an Agitated Vessel, Chem. Eng. Sci., v. 54, pp. 4211-4222, 1999.

POLACCO, G.; PALLA, M.; SEMINO, D.. Evolution of Particle Size Distribution During Suspension Polymerization: Theory and Experiments. In: Proceedings of the DYCOPS-5 – 5th IFAC Symposium on Dynamics and Control of Process Systems, Corfu, Greece, pp. 274-279, 1998.

POLACCO, G.; PALLA, M.; SEMINO, D.. Measurements of Particle-Size Distribution During Suspension Polymerization, Polym. Int., v. 48, pp. 392-397, 1999.

REIS, M.M; ARAÚJO, P.H.H.; SAYER, C.; GIUDICI, R.. Evidences of correlation between polymer particle size and Raman scattering”, *Polymer*, v. 44 (20), pp. 6123-6128, 2003.

REIS, M.M; ARAÚJO, P.H.H.; SAYER, C.; GIUDICI, R.. submitted to *Journal Appl. Polym. Sci.*, 2003.

SANTOS, A. F.; LIMA, E. L.; PINTO, J, C.. In-Line Evaluation of Average Particle Size in Styrene Suspension Polymerization Using Near-Infrared Spectroscopy, *J. Appl. Polym. Sci.*, V. 70, pp. 1737-1745, 1998.

SHINNAR, R.. On the behaviour of liquid dispersions in mixing vessels, *J. Fluid Mech.*, v. 10, pp. 259-275, 1961.

SIESLER, H.W.. Near-Infrared Spectroscopy of Polymers, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, v. 52, pp. 113-129, 1991.

UHL, F. M.; WILKIE, C. A.. Polystyrene/graphite nanocomposites: effect on thermal stability, *Polymer Degradation and Stability*, v. 76, pp. 111-122, 2002.

VAN DEN BRINK, M.; PEPERS, M.; VAN HERK, A. M.. *J. Raman Spec.*, v. 33, pp. 264-272, 2002.

VILLALOBOS, M. A.. Suspension polymerization of styrene through bifunctional initiators. 1989. Dissertação de Mestrado - McMaster University, Hamilton, Ontário, Canadá.

VIVALDO-LIMA, E.; WOOD, P.E.; HAMIELEC, A.E.; PENLIDIS, A.. An updated review on suspension polymerization. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 36, pp. 939-965, 1997.

YUAN, H. G.; KALFAS, G.; RAY, W. H.. Suspension polymerization - A review. *JMS - Rev. Macrom. Chem. Phys.*, pp. 215-259, 1991.

ZHENG, W.; WONG, S-C.. Electrical conductivity and dielectric properties of PMMA/expanded graphite composites, *Composites Science and Technology*, v. 63, pp. 225-235, 2003.